This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Google

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received July, 1900
Accession No. 79816. Class No.
CHEMISTRY
LIBRARY

CHEMISCHES
CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

70. JAHRGANG (5. FOLGE. 3. JAHRGANG) 1899. II.
JULI BIS DEZEMBER.

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN

PROF. DR. G. BODLÄNDER IN BRAUNSCHWEIG. — DR. BÖTTGER IN LEIPZIG. — ING.-CHEMIKER P. DAUGE IN RIGA. — DR. DÜSTERBEHN IN HEIDELBERG. — PROF. DR. E. FROMM IN FREIBURG I. B. — DR. HAEFCKE IN CASSEL. — J. HAZARD IN LEIPZIG. — DR. HELLE IN LEIPZIG. — DR. A. HESSE IN LEIPZIG. — ING.-CHEMIKER O. LUTZ IN RIGA. — DR. F. MÜHLERT IN PRAG. — DR. TH. POSNER IN GREIFSWALD. — PROF. DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — DR. RASSOW IN LEIPZIG. — DR. ROTH IN BRESLAU. — REG.-RAT DR. U. SACHSE IN BERLIN. — PROF. DR. M. SIEGFRIED IN LEIPZIG. — DR. v. SODEN IN LEIPZIG. — DR. R. STELZNER IN BERLIN. — DR. WOY IN BRESLAU.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER UND EINER ZEITTAFEL FÜR 1899. II.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
COMMISSIONS-VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1899.

QD1
C7
1893:2
CHEMISTRY LIBRARY

Seitenzahlen der Hefte.

	Seite		Seite
Nr. 1—	1	Nr. 14—	641
„ 2—	81	„ 15—	689
„ 3—	161	„ 16—	737
„ 4—	241	„ 17—	801
„ 5—	281	„ 18—	817
„ 6—	329	„ 19—	857
„ 7—	353	„ 20—	897
„ 8—	409	„ 21—	929
„ 9—	465	„ 22—	953
„ 10—	505	„ 23—	985
„ 11—	553	„ 24—	1009
„ 12—	577	„ 25—	1041
„ 13—	601	„ 26—	1081

79816

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Systematisches Register.

I. Apparate.

Volumenometer (Linebarger) 1. — Praktische Anw. semipermeabler Membranen (Moritz) 1. — Neue App. d. Firma Alt, Eberhardt & Jäger (Göckel) 2. — App. für d. Reinigen d. Quecksilbers (Palmaer) 81. — Automatische Quecksilberluftpumpe (Friedrichs) 81. — Modifikation d. Sprengel'schen Piknometers (Minozzi) 82. 505. — Sicherheitsapp. an Wasserluftpumpen (Chatanay) 82. — Relative Wirksamkeit verschiedener Destillationsaufsätze (Young) 161. 505. — Ein neuer Aspirator (Rosenheim) 161. — Modifizierte Kolbenform für d. Vakuumdestillation (Wogrinz) 161. — Gasentwickelungsapp. (Rivage) 161. — Titrierbüretten u. Scheidetrichter (Stöber) 162. — Halter für Uhrgläser (Ssergejeff) 162. — Elektrischer Trockenofen (Richards) 505. — Thermoregulator (Prior) 505. — Aufsatz mit Hebeverschlufs für Reduktionskölbchen (Göckel) 506. — Laboratoriumsapparate (Kaehler & Martini) 506. 577. 1083. — Empir. Aräometerteilungen (Fuchs) 507. — Geaichte Aräometer (Göckel) 507. — Neue Apparate (Gawalowski) 507. — Ausführung chem. Rkk. unter hohem Druck (Hite) 508. — Elektr. Glühlicht als Heizquelle bei Ätherextraktionen (Hopkins) 577. — Asbestfilter (Lohse) 689. — Korkbohrerschärfer (Lenz) 787. — Soxhlet'scher Rückflufskühler aus Glas (Kob & Co.) 787. — Allgemein verwendbares Verf. d. Dampfdichtebest. (Bleier u. Kohn) 787. — Gaswaschapp. und CO_2-Best. (Schaller) 897. — Darst. von Pflanzenaschen für die Analyse (Tucker) 898. — Schutz für eingeschm. Platindrähte (Palmaer) 898. — Normalien für Geräte d. Chemikers (Raabe) 1081. — Vereinfachung der Beckmann'schen Siedepunktapp. (Bigelow) 1081. — Kennzeichnung der Flamme (Teclu) 1082. — Fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck (Oddo) 1082. — Ozonapp. (Teclu) 1083. — Ein neues elektrolytisches Stativ (Peters) 1085.

II. Allgemeine und Physikalische Chemie.

Gase.

Die spez. Geww. einiger verflüssigter Gase (Ladenburg und Krügel) 2. — Wärmeleitung in Gasen (Smoluchowski und v. Smolan) 353. — Best. d. Dampfdichte (Winkler) 508.

Flüssigkeiten.

Wss. Lsgg. v. Doppelsalzen (Jones u. Ota) 353. — Gegenseitige Löslichkeit v. Fll. (Kuenen u. Robson) 409. — Krystallin. Fll. (Schenck und Schneider) 409. — Dampfdruck v. Lsgg. flüchtiger Subst.

(Lehfeldt) 465. — Reibung von Lsgg. einiger Ester in unterkühltem Thymol (Schall) 465.

Wärme.

Kochpunkte von Verbb. d. Formel CH_3—$(CH_2)_n$—R^1 (Boggio-Lera) 509.

Elektrizität.

Elektromotorische Wirksamkeit d. Kohlenoxydgases (Hoeper) 3. — Galvanische Polarisation in d. Lsgg. d. Alkalisulfate (Jahn) 3. — Eisen als aktives Element in galvanischen Batterien (Beadle) 3. — Anw. der Dissociationstheorie auf die Elektrolyse v. Lsgg. mit 2 Elektrolyten (Mac Gregor) 82. — Theorie des Bleiakkumulators (Dolezalek) 83. — Die magnetischen Eigenschaften d. Elemente (Meyer) 163. — Vorgänge bei d. Elektrolyse der Alkalichloridlsgg. (Foerster, Müller und Jorre) 353. — Amphotere Elektrolyte u. innere Salze (Bredig) 354. — Wasserstoffentwickelung (Coehn) 355. — Theorie d. Bleiakkumulatoren (Elbs) 356. — Ein neues Widerstandsmaterial (Heraeus) 356. — Elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen (Nernst) 356. — Best. von elektromotor. Kraft und Leitfähigkeit (Van't Hoff) 409. — Elektrisches Leitvermögen wss. Lsgg. v. Alkalichloriden u. Nitraten (Kohlrausch u. Maltby) 465. — Elektrische Reaktionsgeschwindigkeit (Cohen) 465. — Verh. v. Dämpfen gg. Teslaschwingungen (Kauffmann) 465. — Thermoelektrizität d. Metalle (Holborn u. Day) 466. — Elektromotorische Kraft einiger Elemente mit organ. Lösungsmitteln (Salvadori) 509. — Elektrolyt. Leitfähigkeit der Hydroresorcine und δ-Ketonsäuren (v. Schilling u. Vorländer) 601. — Berechnung d. Leitungsvermögens d. Lsgg. v. Kalium-Magnesiumsulfat in W. (Mac Kay) 690. — Vorgang an der Aluminiumanode (Norden) 690. — Potentialdifferenzen zwischen Metallen und nicht wss. Lsgg. ihrer Salze (Kahlenberg) 691. — Die magnetischen Eigenschaften der Elemente (Meyer) 740. — Neutralisationswärme und elektrolytische Dissociation (Vaubel) 817. — Vorgänge bei der Elektrolyse der Alkalichloridlsgg. (Wohlwill) 857. — Zersetzungsspannung fester u. geschmolzener Elektrolyte (Garrard) 857. — Elektrolytische Gasentwickelung (Caspari) 953. — Theorie d. elektrolytischen Bildg. von Hypochlorit u. Chlorat (Foerster) 1009. — Bildg. v. Hypochlorit u. Chlorat bei der Elektrolyse v. Alkalichloriden (Müller) 1009. — Entgegnung auf die Bemerkung von H. Wohlwill (Foerster) 1010. — Elektrisches Leitvermögen nicht wss. Lsgg. (Lincoln) 1011. — Hydrolytische Dissociation d. Salzlsgg. (Ley) 1011. — Reduzierende Wrkg. elektrolytisch abgeschiedener Metalle (Binz u. Hagenbach) 1086. — Elektrolyse von Phosphatlsgg. (Fernberger u. Smith) 1087.

Licht.

Diffusion d. Lichtes durch Lsgg. (Spring) 83. 241. — Rkk. im direkten Lichte (Rohland) 357. — Zerstreuung elektrostat. Ladungen durch Belichtung (Knoblauch) 466. — Beziehungen zwischen optischer Isomerie u. Triboluminescenz (Andreocci) 510. — Radioaktive Subst. (de Haën) 511.

Methode, den Gehalt von Lsgg. mittels d. Refraktion zu bestimmen (Sundwik) 740.

Einfl. d. Elemente auf d. optische Aktivität d. Amylalkohols (Walden) 3. — Gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden (Walden) 163. 164. — Schmelzpunkte v. Gemengen optischer Antipoden (Centnerszwer) 742.

Beobachtung v. Streifen beim Entwickeln belichteter Daguerre'scher Platten (Wiener) 164. — Veränderungen von Jodsilber im Licht (Scholl) 165. — Phototropie (Marckwald) 953.

Allgemeine Chemie.

Oberflächenspannungen wss. Lsgg. v. Alkalichloriten (Linebarger) 3. — Fl. Krystalle (Schenk) 4. — Beziehungen zwischen Farbe u. chem. Konst. (Kehrmann) 4. — Nachw. labiler Atomgruppierungen (Hantzsch) 4. — Feste Lsgg. u. isomorphe Mischungen d. Verbb. mit offener Kette (Bruni u. Gorni) 4. 329. — Demonstration einiger Umwandlungserscheinungen (Schaum) 5. — Krystallisationsgeschwindigkeit (Tammann) 5. — Aminolyse (Goldschmidt u. Salcher) 5. — Änderungen d. Glases u. Verschiebung d. Nullpunktes bei Thermometern (Marchis) 5. — Verbb. d. Li, Na u. K mit Hg bestimmt aus ihrem spez. Vol. (Maey) 6. — Lösungswärme (Van Laar) 7. — Beziehung zwischen osmotischer Arbeit u. osmotischem Druck (Dieterici) 7. — Best. d. Ionisationskoeffizienten (Archibald) 7. 511. 578. — Absorptionspektra v. Isatin, Carbostyril u. ihre Alkylderivv. (Hartley u. Dobbie) 83. — Lichterscheinung durch Einw. gewisser Ammoniaksalze auf Kaliumnitrit (Tommasi) 84. — Elektroaffinität (Abegg u. Bodländer) 84. — Quecksilber (Ley u. Kissel) 165. — Einige Anww. der Molekularvolume (Leduc) 167. — Sieden wss. kolloidaler Salzlsgg. (Krafft)

168. — Krystallisationsbedingungen kolloidaler Salzlsgg. (Krafft) 168. — Kolloidale Salze als Membranbildner beim Färbeprozeſs (Krafft) 169. — Vakuumdestilation (Krafft) 169. — Zus. gemischter Dämpfe (Carveth) 169. — Maxwell's Theorem (Saurel) 170. — Beziehungen zwischen d. Schmelzpunkten u. d. Molekulargeww. d. normalen Säuren der Oxalsäurereihe (Massol) 170. — Demonstration zweier Theoreme d. Elektrostatik (Saurel) 170. — Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten u. d. Molekulargeww. d. nicht normalen Säuren d. Oxalsäurereihe (Massol) 170. — Ternäre Mischungen (Bancroft) 170. — Messung tiefer Temperaturen (Ladenburg u. Krügel) 241. — Einfl. d. Lichtes auf allotrope Umwandlungen (Koloff) 241. — Reaktionsgeschwindigkeit vor d. vollständigen Gleichgew. (Wildermann) 241. 1013. — Die thermischen Eigenschaften d. Isopentans (Young) 242. — Dielektrizitätskonstanten u. Aggregatzustandsänderungen von Alkoholen bis zu tiefsten Temperaturen (Abegg u. Seitz) 242. — Das kryoskopische Verh. d. Alkohole (Biltz) 243. — Beziehungen zwischen d. Lichtenergie u. d. chem. Energie (Berthelot) 243. — Wrkg. v. diionigen Elektrolyten auf d. Löslichkeit von triionigen Elektrolyten (Noyes u. Chapin) 330. — Kryoskopisches Verh. v. Substanzen mit gleicher Konst. wie das Lösungsmittel (Garelli u. Calzolari) 330. 512. 953. 1087. — Änderung d. Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz (Arrhenius) 330. — Gasrkk. in d. chem. Kinetik (Bodenstein) 331. 468. 743. — Genesis von Dalton's Atomtheorie (Debus) 332. — Kryoskopische Messungen (Raoult) 358. — Gebrauch d. Kryohydrate (Ponsot) 358. — Elektrolyt. Dissociation und Giftwirkung (Clark) 410. — Siedepunktskurven (Haywood) 410. 1088. — Das periodische System v. Mendelejeff u. d. neuen Bestandteile d. Luft (Piccini) 411. — Hydrate d. H_2SO_4 (Biron) 467. — Ionen verdünnter Schwefels. (Stark) 468. — Einw. d. Lösungsmittel auf Salzes. (Galitzki) 469. — Krystallin. Flüssigkeit (Abegg und Seitz) 469. — Doppelcyanide (Berthelot) 469. — Komplexe Salze (Abegg) 469. — Gleichgew. zw. CNH und den mit Alkalien verb. SS. (Berthelot) 469. — Cyansulfide (Berthelot) 469. — Gleichgew. in isomorphen Mischungen (Bruni) 469. — Affinität zwischen Säuren und Basen in Methylalkohol (Minozzi) 512. — Ionengeschwindigkeiten (Masson) 513. — Grenzen d. festen Zustandes (Tammann) 513. — Platz d. neuen Bestandteile d. Luft im period. System (Howe) 578. — Hylotrop-isomere Körperformen (Schaum) 578. — Einheitl. Ursprung d. blauen Wasserfarbe (Spring) 578. — Detonationsgeschwindigkeit des Acetylens (Berthelot und Le Chatelier) 601. — Wässerige Lsgg. v. Doppelsalzen (Iones und Knight) 602. — Van't Hoff's Gleichung u. das Molekulargew. v. Fll. (Speyers) 602. — Beurteilung d. Sättigung v. Lsgg. durch Messung d. Leitfähigkeit (Dawson u. Williams) 692. — Die Energiegleichung (Trevor) 693. — Verdünnungswärme einiger Salze (Dunnington u. Hoggard) 693. — Zusatz zu meiner letzten Abhandlung über d. kryoskopischen Messungen (Ponsot) 693. — Dissociationsdruck vor H. Sainte-Claire Deville (Duhem) 694. — Minimumsiedepunkt und Dampfzuss. (Pettit) 694. — Änderungen der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbb. einiger Metalle (Weber) 694. — Gleichgeww. im System: W., Phenol u. Anilin (Schreinemakers) 696. — Dissociationsgleichgew. starker Elektrolyte (Euler) 697. — Berichtigung (gegenüber Herrn G. Kahlbaum) (Dühring) 740. — Bemerkung wider Herrn H. Debus (Kahlbaum) 740. — Dissociation d. Gase bei konstantem Druck (Wegscheider) 742. — Dissociation d. Chlorwasserstoffmethyläthers (Wegscheider) 742. — Diffusionstheorie (Bose) 743. — Schmelzwärme d. Naphtylamins u. Diphenylamins (Stillmann u. Swain) 744. — Das elektrische Potential und seine Anw. (Schükarew) 744. — Frage v. d. falschen Gleichgeww. (Duhem) 744. — Rolle d. Medien im Lösungsvorgange (Brühl) 745. 956. — Dichte chem. Verbb. u. ihre Beziehung zur Zus. u. Struktur (Kanonnikoff) 858. — Die Festpunkte d. Transformation (Le Chatelier) 861. — Best. d. Löslichkeitskoeffizienten d. Fll. (Aignan u. Dugas) 954. — Beziehungen d. allgem. Eigenschaften d. Elemente zu deren Atomgeww. (Sander) 955. — Theorie u. Aufstellung einer Zustandsgleichung (Reinganum) 955. — Physikalisches Gleichgew. in Mischungen isomorpher Substanzen (Bruni u. Gorni) 956. — Kolloidale Metalllsgg. (Stoeckl u. Vanino) 956. — Dichtebest. v. gesättigten Dämpfen u. Fll. (v. Hirsch) 956. — Gasrkk. in d. chem. Kinetik (Bodenstein) 957. — Zustand wss. Ammoniak- u. Aminlsgg. (Hantzsch u. Sebaldt) 1011. — Einfl. d. Natur d. Lösungsmittels auf d. kryospische Verh. v. Phenolen (Auwers) 1013. — Verh. chem. Verbb. in nichtwss. Lsgg. (Eidmann) 1014. — p-Anisaldoxime (Carveth) 1015. — Relation zwischen Druck u. Verdampfung (Hall) 1015. — Gleichgeww. im System: W., Äther u. Bernsteinsäurenitril (Schreinemakers) 1015.

— Optische Drehung d. Äpfels. (Walden) 1088. — Feste Lsgg. u. isomorphe Mischungen (Bruni) 1088. — Ein neues anorg. ionisierendes Lösungsmittel (Walden) 1089.

Thermochemie.

Bildungs- und Verbrennungswärme stickstoffhalt. Verbb. (Berthelot und André) 411. — Verbindungswärme von Cu mit Zink (Baker) 1090.

Vorlesungsversuche.

Zwei auffällige Explosionen (Lunge) 7. — Die Explodierbarkeit d. reinen Kaliumchlorats (de Bruyn) 358.

III. Anorganische Chemie.

Metalloide.

Polymerisation einiger anorgan. Chloranhydride (Oddo u. Serra) 1090; (Oddo) 1091. — Molekulargeww. einiger Elemente (Oddo u. Serra) 1092.

Bildg. v. Ozon bei d. Zers. v. W. durch Fluor (Moissan) 929.

Luft.

Menge d. Sauerstoffs in d. Atmosphäre (Stoney) 7.

Schwefel.

Einw. v. Schwefels. auf d. Elemente (Adie) 8. — Löslichkeit d. Schwefels in W. u. Glycerin (Bütschli) 85. — Metallsulfide (Mourlot) 514. — Unterschweflige (hydroschweflige) Säure (Nabl) 819. — Einw. v. HCl-Gas auf Sulfate, Selenate, Tellurate u. Phosphate (Tunnell u. Smith) 929. — Schmelzen d. Natriumthiosulfats (Küster u. Thiel) 930.

Selen.

Einw. v. Natrammonium u. Kaliumammonium auf Selen (Hugot) 515.

Tellur.

Verb. v. As mit Te (Szarvasy u. Messinger) 85. — Einw. v. Natrium- u. Kaliumammonium auf Te u. S (Hugot) 515. 580.

Chlor.

Zers. d. Chlorate (Sodeau) 248. — Spektrum d. Chlors (Eder u. Valenta) 358. — Hydrolyse d. Chlors (Jakowkin) 745. — Die Farbe v. Chlorlsgg. (Sarles) 1092.

Jod.

Farbe v. Brom-Jodverbb. (Kastle) 8. — Zus. d. Jodstickstoffs (Norris u. Franklin) 171. — Einw. v. Jod auf d. Alkalien (Péchard) 171. — Jods. u. Überjods. (Rosenheim u. Liebknecht) 580.

Brom.

Löslichkeit d. Broms in W. (Winkler) 581.

Fluor.

Fluorierte Phosphate, Sulfate, Selenate, Tellurate u. Dithionate (Weinland u. Alfa) 171. — Darst. d. Fluors (Moissan) 332.

Stickstoff.

Hydroxylamin (Tanatar) 8. — Einw. v. Metallen auf Salpeters. (Freer u. Higley) 8. — Oxydierende Wrkg. d. Hydroxylamins (Marino) 8. — Bildungsweise d. Stickstoffwasserstoffs. (Tanatar) 9. — Darst. v. rauchender Salpeters. (Vanino) 9. — Einw. v. Stickoxyd auf Stickstofftrioxyd (Dixon u. Peterlein) 86. — Schädlichkeit d. Chlorstickstoffdämpfe (Hentschel) 332. — Verbb. von CS_2 mit H u. N (Berthelot) 411. — Verb. von N mit O (Berthelot) 412. — Unorgan. Hydroxylaminverbb.(Kohlschütter u.Hofmann) 412. — Verb. v. Nickelsulfat mit Hydroxylamin (Uhlenhuth) 414. — Das freie Hydrazin (de Bruyn) 930.

Argon.

Argon u. seine Verbb. (Berthelot) 359.

Phosphor.

Dissociation v.Phosphorpentabromid(Kastle u. Beatty) 9. — Metallische Sulfophosphide (Ferrand) 332. — Allotrope Modifikationen d. Phosphors (Chapman) 359. — Calciumtriphosphat (Gawalowski) 516. — Eine allgemeine Eigenschaft d. phosphorigen Säure (Vanino) 930. — Nichtexistenz d. Phosphorsuboxyds (Chapman u. Lidbury) 1041.

Arsen.

Strontium-, Barium- u. Lithiumarsenide (Lebeau) 333. — Sulfoxyarsenss. (Mac Cay) 747. — Einw. v. Kaliumammonium

auf Arsen (Hugot) 985. — Einw. von As_2O_3 u. Sb_2O_3 auf S_2Cl_2 (Oddo u. Serra) 1092.

Antimon.

Antimonpentasulfid (Klenker) 9. — Sulfantimonite (Pouget) 359.

Kohlenstoff.

Darst. v. Graphits. (Staudenmaier) 10. — Zers. v. CO (Boudouard) 10. — Zers. v. CO_2 (Boudouard) 10. — Verbrennung v. CS_2 (Dixon u. Russell) 86. — Verbrennung v. Kohlenstoff (Dixon) 86. — Zers. d. CO_2 in Ggw. v. C (Boudouard) 244. 516. — Zers. d. CO in Ggw. v. Metalloxyden (Boudouard) 244. 516. — Klassifik. d. Carbide (Mathews) 553. — Graphit (Staudenmaier) 1041.

Bor.

Perborate (Tanatar) 10. — Bor u. Aluminium (Duboin u. Gauthier) 470. — Atomgew. d. Bors (Gautier) 1042. 1092. 1093.

Kiesel.

Einw. v. Ammoniak u. Aminen auf Siliciumchloride (Lengfeld) 173. — Einw. v. Cl auf ein Gemenge v. Silicium, Kiesels. u. Thonerde (Vigouroux) 553. — Graphitartiges Si (Hyde) 553.

Wasserstoff.

Einfl. d. Drucks auf d. Wellenlängen d. Linien d. Wasserstoffspektrums (Wilsing) 554. — Die Verfestigung d. Wasserstoffs (Dewar) 747.

Metalle.

Allgemeines.

Löslichkeit einiger Metallnitrate (Funk) 10. — Kondensierte Metallhydrate (Schlumberger) 10. — Percarbonat (Tanatar) 87.

Kalium.

Die Hydrosulfide, Sulfide u. Polysulfide v. K u. Na (Bloxam) 173. — Zerfließen v. K-, Na- u. NH_4-Nitrat (Kortright) 414.

Natrium.

Verbrennungswärme d. Natriums (de Forcrand) 173. — Thermische Unterss. über d. Oxyde d. Na (de Forcrand) 244. — Austreiben d. Kohlens. beim Erhitzen v. Natriumdicarbonat (Dyer) 414. — Natriumnitritlss. (Boguski) 470. — Entwässerung v. Natriumphosphatkrystallen (Whitlock u. Barfield) 697.

Ammonium.

Elektrolyse d. Ammoniumthiosulfats (Pierron) 87.

Cäsium.

Verarbeitung d. Lepidoliths (Formánek) 11. — Spez. Gew. d. Cäsiums (Menke) 12. — Darst. v. Cäsium aus seinem Carbonate (Graefe u. Eckardt) 985.

Rubidium.

Die Persulfate v. Rubidium, Cäsium u. Thallium (Foster u. Smith) 931.

Calcium.

Hydratation d. Calciumoxyds (Rohland) 174. — Erhärten d. Gipses (Zulkowski) 602. — Darst. u. Eigenschaften d. Calciumarsenids (Lebeau) 641. — Löslichkeit d. Kalks in W. u. zuckerhaltigen Fll. (Weisberg) 641. — Elektrolyse d. Bromide d. Erdalkalien (Sarghel) 642. — Prioritätsfrage d. Calciumcarbids (Boehm) 1093. — Calciumnitrid (Moissan) 1093. — Calciumhydrür (Moissan) 1093. — Krystallisiertes Calcium (Moissan) 1093. — Analyse einiger industriellen Proben v. Calciumcarbid (Moissan) 1093. — Das Calcium u. seine Verbb. (Moissan) 1093.

Strontium.

Aktivität d. Mn bez. d. Phosphoreszens d. Strontiumsulfids (Mourelo) 12.

Magnesium.

Einw. v. Mg auf Salzlss. (Lemoine) 516. 819. Wasserfreies Magnesiumcarbonat (Engel) 985. — Einw. v. Mg auf W. (Bryant) 1094. — Einw. d. Mg auf seine Salzlsgg. (Tommasi) 1094.

Aluminium.

Eigenschaften u. Anw. d. Al (Ditte) 12. — Direkte Verb. v. Aluminium u. Stickstoff im elektrischen Lichtbogen (Arons) 643.

Cer und seltene Metalle.

Lanthanhyperoxyd (Melikoff u. Pissarjewsky) 174. — Konst. d. seltenen Erden (Wyrouboff u. Verneuil) 333. — Victorium (Crookes) 748. — Spektralanalyse von Neodym u. Praseodym (Muthmann und Stützel) 931.

Chrom.

Chromichlorid (Rohland) 175. — Verh. d. Chroms (Hittorf) 334. — Einw. v. Stickstoffdioxyd auf d. Chromosalze (Chesneau) 360. — Einw. von Chroms. auf H (Reese) 603.

Eisen.

Bildg. v. Kalium-β-ferricyanid (Locke und Edwards) 12. — Einw. v. CO auf Ferro-

cyankalium (Müller) 12. — Trennung d. Ferrocyanüre (Müller) 13. — Chem. Einw. d. fl. schwefligen Säure auf Eisen (Lange) 175. — Einw. v. SO_2 auf Metallsulfate (Antony u. Manasse) 516. — Zustandsänderungen im Eisen u. Stahl (Le Chatelier) 517. — Neues Hydrat d. Kaliumferrosulfats (Küster und Thiel) 517. — Ausdehnung v. Eisen u. Stahl (Le Chatelier) 554. — Lsgg. einer Anode aus Eisen in einer Lsg. v. Natriumacetat (Arth) 643. — Kohlenstoffgehalt d. elektrolytisch ausgeschiedenen Eisens (Avery u. Dales) 697. — Nichtexistenz d. Eisens. und ihre Salze (Knobloch) 1093. — Existenz d. eisens. Salze (Hoehnel) 1094.

Zink.

Elektrolyse v. geschmolzenem Chlorzink (Schultze) 13. — Leitvermögen von geschmolzenem Chlorzink (Schultze) 14.

Mangan.

Zersetzung v. Monomanganophosphat durch Wasser (Viard) 583. 819. — Gleichgewichtserscheinungen zwischen Manganohydroxyd und Ammoniumsalzen (Herz) 603. — Mangantrichlorid u. Mangantetrachlorid (Meyer u. Best) 1043. — Chromylchlorid, Chlorchroms. und Amidochroms. (Meyer u. Best) 1045.

Kobalt.

Komplexe Kobaltammoniakverbb. (Werner, Steinitzer u. Rücker) 517. — Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze (Werner und Vilmos) 519. — Konstit. anorgan. Verbb. (Werner) 517. 519. 603. 698. 986. — Atomgewicht v. Kobalt *(Richards und Baxter) 606. 1045. — Zwei Kobaltoxydhydrate (Hartley) 1094.

Nickel.

Revision d. Atomgew. v. Nickel (Richards u. Cushman) 14. — Theorie d. Bildg. v. Nickelsulfid (Morgan u. Gotthelf) 334.

Uran.

Verschiedene Uranoverbb. (Aloy) 635. — Uranylsalze (Dittrich) 470.
Gemischte Bleihaloidsalze (Thomas) 15. 87. Chlorobromide d. Bleies (Thomas) 175. Bleichromate (Goebel) 335. — Orthoplumbate d. Erdalkalien (Kassner) 643. — Löslichkeit v. Bleisulfat in Ammoniumacetat (Long) 699.

Quecksilber.

Dissociation d. Quecksilberoxydes (Pélabon) 15. — Darst. v. wasserlöslichem Quecksilber (Chem. Fab. v. Heyden) 159*. — Einw. v. W. auf Ammonium- u. Kaliumquecksilberjodid (François) 175. — Die Dämpfe d. Quecksilberjodids (Gernez) 245. — Einw. v. KJ auf Quecksilberjodür (François) 335. — Dissociation d. Quecksilberdiammoniumjodids (François) 520. — Stickstoffquecksilberverbb. (Pesci) 699.

Silber.

Basische Silber-Kupfersalze (Sabatier) 471. — Ammoniakal. Silbernitrat (Berthelot u. Delépine) 554.

Kupfer.

Kolloidale Metalle (Lottermoser) 15. — Reduktion v. Cu bei niederer Temperatur (Colson) 176. — Einw. v. Phosphorwasserstoff auf Cu (Rubénovitch) 176. — Einw. v. PH_3 auf Kupferoxyd, -oxyhydrat u. -carbonat (Rubenovitch) 555. Kupferhypophosphit (Engel) 819. — Einw. v. Brom auf Kupfersalze (Vitali) 990. — Einw. v. Acetylen auf die Oxyde des Kupfers (Gooch und de Forest) 1046. — Carbonylkupferchlorür (Jones) 1046.

Kadmium.

Ammoniakal. Kadminumchlorid (Lang und Rigaut) 520. 643.
Zinnchlorojodid (Lenormand) 521.

Molybdän.

Molybdändioxyde (Guichard) 1095.

Wolfram.

Wolframpentabromid (Defacqz) 16. — Wolfram (Stavenhagen) 88. — Zwei Wolframchlorobromide (Defacqz) 820. — Verbrennungswärme des Wolframs (Delépine und Hallopeau) 989. — Beobachtungen über Wolfram (Smith) 1095.

Vanad.

Sulfocyandoppelsalze d. Vanadius (Cioci) 414.

Niob.

Überniob- u. Übertantals. und ihre Salze (Melikoff u. Pissarjewsky) 16.

Platin.

Komplexe Platinsalze (Vèzes) 17. — Elektrolyt. Verh. d. Platin- und Zinnchlorid (Dittenberger u. Dietz) 521. — Legierungen v. Pt u. Pd mit Cd, Zn u. Mg (Hodgkinson, Waring u. Desborough 1046.

Palladium.

Elektrolyt. Abscheidung d. Palladiums (Cowper-Coles) 176. — Derivv. u. Atomgewicht d. Palladiums (Hardin) 1096.

Iridium.

Reinigung d. Iridiums (Leidié) 471. 607.

Osmium.

Osmium (Rosenheim u. Sasserath) 522.

Ruthenium.

Rutheniumkaliumnitrit (Brizard) 472. — Ruthenverbb. (Antony u. Lucchesi) 472. 643.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Einw. v. Nitrosylchlorid auf org. Verbb. mit einer Doppelbindung (Ipatjew) 176. — Nitrosate (Ipatjew) 178. — Erkennung v. Racemkörpern (Ladenburg) 245. — Oxydations- und Hydratationserscheinungen (Berthelot) 957. — Gesetze und deren Anw. in d. organ. Chemie (Michael) 1097.

Krystallographie.

Krystallformen d. Piperidinbromhydrats u. d. Allylmethylanilinpikrats (Wedekind) 17. — Krystallographische Unters. einiger organ. Verbb. (Reuter) 178 — Krystallographische Konstanten einiger chemischer Verbindungen (Mügge, Bömer und Sommerfeld) 245. — Krystallographische Bestimmungen (Munteanu-Murgoci) 414. — Krystallographische Notizen über Stilbenderivv. (Bowman) 415. — Krystallographische Unters. d. Anetolderiv. (Boeris) 415; Unters. d. Keratin (Panebianco) 415. — Krystallographische Unters. d. Natriumsuccinats (Minio) 416. — Krystallographische Unters. v. organ. Verbb. (Tietze) 583. — Krystallographisches Verh. d. optisch aktiven Körper (Fock) 749.

Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe.

Einw. v. Salpeters. u. Nitroschwefels. auf Grenzkohlenwasserstoffe (Markownikoff) 179. — Quaternäe Paraffine CR_4 (Markownikoff) 180.

Allenkohlenwasserstoff (Ipatjew) 17. — Reinigung d. Acetylens (Ullmann und Goldberg) 19. — Einw. v. niedriger Temperatur auf cyklische Verbb. (Markownikoff) 19. — Methylhexenin-2,3,5 (Grignard) 180. — Methylheptenin-2,4,6 und Methylheptatrien-2,4,5,6 (Grignard) 180. — Explosivität v. Acetylenmischungen mit inaktiven Gasen (Berthelot u. Vieille) 246. — Die Hydrate d. Acetylens (Berthelot) 246. — Synthese d. Phenols aus Acetylen (Berthelot) 246. — Bedeutung d. Chloralkalien bei d. Absorption d. Phosphorwasserstoffs (Göttig) 281. — Einw. v. Chlor auf Propylchlorid (Mouneyrat) 336. — Metallderivate d. Acetylens (Berthelot u. Delépine) 583. — Reinigung d. Acetylens (Caro) 644. — Erwiderung (Ullmann) 644. — Einw. d. Acetylens auf Kupfer (Alexander) 749.

Das feste Butadiëndibromid (Thiele) 899.

Fluorbromverbb. v. C_2 (Swarts) 281. — Trimethyläthylmethan (Markownikoff) 472. — Einw. v. HNO_3 auf Paraffine (Markownikoff) 473. — 1,1-Dimethyl-3-aminobutan (Ssolonina) 474. — Heptane d. Naphta v. Grosnaja (Charitschkow) 474. — Einw. v. H_2SO_4 auf Nitroheptan (Worstall) 608. — Elektrolytische Reduktion d. nitrierten Fettderivv. (Pierron) 700. — Beziehungen d. spez. Wärme in einigen gesättigten KW-stoffen (Daniel u. Pierron) 820. — Einw. v. Zinkmethyl u. Zinkäthyl auf Chlorhexanaphten (Kursanoff) 1098. — Darst. v. Tetrachlormethan (Serra) 1098.

Alkohole.

Einfl. d. W. auf d. Bildungsgeschwindigkeit d. gewöhnlichen Äther (de Bruyn und Steger) 861.

Einw. v. Äthyl- u. Isobutylalkohol auf ihre Natriumderivv. (Guerbet) 20.

Einw. v. Amylalkohol auf sein Natriumderiv. (Guerbet) 20.

Hydrogenisation d. Alkylalkohols (Speranski) 181. — Eine Farbenreaktion des Vinylalkohols (Rimini) 474.

Synthese d. Alkohols (Berthelot) 246. — Derivv. d. Nitroäthanols (Henry) 246. — Nichtexistenz d. Monoäthylborats (Copaux) 700.

Propylglykol (Kling) 474).

Einw. v. Brom auf Isobutylbromid (Mouneyrat) 475. 820.

Einfl. d. Elemente auf d. optische Aktivität d. Amylradikals (Brjuchonenko) 181.

Cerin u. Friedelin (Istrati u. Ostrogovich) 282.

Die neutralen synthetischen Äther des Glycerins (Scheij) 20. — Neue Hexosazone aus Glycerin u. Formaldehyd (Loew)

282. — Theorie d. Verseifung (Lewkowitsch) 1099.

Säuren.

Verbb. einiger organ. Säuren mit Schwefels. (Hoogewerff u. Van Dorp) 21. — Veränderlichkeit d. Flüchtigkeit in d. Reihe der normalen Säurechloride C_nK_{2n+1}. COCl (Henry) 246. — Einw. v. Ammoniak auf Laktone (Meyer) 862.
Tetrachlorhydrochinon zur Charakterisierung u. Trennung d. Fettss. (Bouveault) 336. — Natriummethylat, und α-Bromfettsäureäthylester (Bischoff) 246. — Natriumäthylat u. Bromfettsäureester (Bischoff) 247. — Natriumpropylat sowie isopropylat und α-Bromfettsäureester (Bischoff) 247. — Natriumverbb. d. isomeren Butylalkohole u. α-Bromfettsäureester (Bischoff) 360. — α-Bromfettsäureester u. die Natriumverbb. d. Isoamyl-, Oktyl- und Isocaprylalkohols (Bischoff) 361. — Charakteristik d. gesättigten einwertigen Alkohole (Bischoff) 361. — Affinitätsgröfsen gesättigter Fettss. (Billitzer) 821.
Gemischte Anhydride d. Ameisensäure (Béhal) 181.
Oxymethylencyanacetat d. Methyls (de Bollemont) 337. — Isomere Zustände d. Chromiacetats (Recoura) 523. 416. 475. — Erstarrung v. Gemischen v. Essigs. (Dahms) 607. — Antwort auf vorstehende Arbeit (de Coppet) 608.
Elektrolyse d. α-α-β-Trichlorbuttersäure (Troeger u. Ewers) 22. — Dichlor-3-4-butansäure (Lespieau) 476.
Wassergehalt d. Calcium-Bariumsalze d. Methyl-2-petans.-5 (Ornstein) 821.
Isomere Salze aus Äthylnitrols. (Hantzsch) 22.
Diisoamylessigsäure (Fournier) 22. — Konst. einiger gesättigten Dicarbonss. (Komppa) 1016.
Natriumphenylsulfonessigester (Michael) 417.
Vinylessigsäure (Wislicenus) 362.; (Fichter u. Kraft) 1017. — Mucobrom- u. Mucochlorsäure (Simonis) 362.
Einw. v. verdünnter Salpeters. auf Oleïn- u. Elaïdins. (Edmed) 1099.
Azelon (Miller u. Tschitschkin) 181. 417. — Adipins. aus der um 80° siedenden Naphtinfraktion d. russischen Petroleumäthers (Aschan) 182. — Azelaïnäther (Miller) 182. 417.
Demonstration der relativen Stärke der Säuren (de Bruyn) 862. — Benzalverbb. einiger Oxyss. (Van Ekenstein und de Bruyn) 863. — Vinylglykols. (Van der Sleen) 863. — α-Methyl-α-oxy-i-hexylessigs. (Auwers) 900.
Stereoisomere Phenylbrommilchss. (Erlenmeyer jr. u. Moebes) 750.
Acetondicarbons. u. Zitronens. (Sabbatani) 22. — Kondensation v. Äthylsalzen der Säuren d. Acetylenreihe mit Ketonverbb. (Ruhemann u. Cunnington) 248. 608. — Rk. zwischen aliphatischen Sulfocyanaten und Metallderivv. d. Acetessigesters (Köhler) 363. — Die Säuren d. Acetylenreihe (Ruhemann u. Cunnington) 1017. Einw. v. Äthoxymethylenacetessigester a. Acetondicarbonsäureester (Errera) 1018. — Einw. v. Äthoxymethylenmalonsäureester auf Acetondicarbonsäureester (Errera) 1019. — Einfl. d. Lösungsmittel auf d. Konst. d. Acetessigesters und ähnlicher Substanzen (Wislicenus) 1020.
Darst. v. 4-7-Diketonss. (Kehrer) 23. — Molekulargewichtsbest. von Natrium-Malonester u. Acetessigester (Vorländer u. v. Schilling) 284. — Synthese von Ketonsäuren (Blaise) 417. — Synthese d. Lävulins. (Blaise) 418. — Synthese d. β-β-Dimethyllävulins. (Blaise) 524. — Synthese d. γ-γ-Dimethylhexanons. (Blaise) 524.
Berichtigung (Léser) 23. — Einw. von Brenztraubens. auf Malons. (Garzarolli-Thurnlackh) 750. — Einw. v. Benzylidenanilin auf Brenztraubens. und ihren Äthylester (Garzarolli-Thurnlackh) 751.
Einw. anorg. Metallss. auf organ. Säuren (Rosenheim) 23. 182. — Kondensation v. Oxalester mit Estern d. Glutarsäurereihe (Dieckmann) 284.
Einw. v. Natriummalonat auf Dibromide (Ipatjew) 25. — Trinitrophenylmalonsäureester (Jackson u. Phinney) 25. — Nitromalonaldehyd (Hill u. Torrey jr.) 609.
Tautomerie (Knorr) 26. — Einw. gesättigter Ketone auf Bernsteinsäureester (Stobbe) 26. — Die symmetrischen Diisopropylbernsteinss. (Bone u. Sprankling) 183. — Derivv. d. Succinylobernsteinsäureesters (Guinchard) 248. — Alkylsubstit. Bernsteinss. (Bone u. Sprankling) 610. — Elektrolytische Oxydation von Bernsteinss. (Clarke u. Smith) 1099.
β-Bromglutars. (Ssemenoff) 28. — β-β-Dimethylglutars. (Komppa) 29. — Reduktion von Cyandimethylpropionsäureester. (Blaise) 88. — α-α-Dimethylglutarsäure (Blaise) 88. — Derivv. d. α-α-Dimethylglutars. (Blaise) 337. — Umwandlung d. α-α-Dimethylglutars. in β-β-Dimethyl-α-pyrrolidone (Blaisse) 338.
Ungesättigte Dicarbonss. aus Ketonen u. Bernsteinsäureestern (Stobbe) 611.
Glutakonsäureester (Henrich) 701. — Kondensationsprod. d. Glutacons. (v. Pechmann) 702.
Cuprotartrate (Masson u. Steele) 29. 363.

— Kupferoxydalkalitartrate (Bullnheimer u. Seitz) 702.
Oxyglucona. (Ruff) 702.
Synthese d. Methylocitronens. aus Oxals. u. Malons. (Anschütz u. Clarke) 29. — Ein Homolog. d. Zitronens. (Durand) 184. — Einw. d. Phenylhydrazins auf Tricarballyl u. Zitronens. (Mannelli und Righi) 822.

Äther.

Dissociationsvorgänge bei d. Alkyläthern d. Salpeters., d. Schwefels u. d. Halogenwasserstoffsä. (Nef) 958.
Darst. gemischter Äther (Peter) 30.

Aldehyde.

Kondensierende Wrkg. d. Cyankaliums auf Aldehyde u. Gemische v. Aldehyden u. Ketonen (Claisen) 30. — Crotonaldehyd (Charon) 88. — Krystallinischer Glykolaldehyd (Fenton u. Jackson) 88. — Reinigung und Aufbewahrung d. Chloroforms (Masson) 88. — Einw. v. H_2O_2 auf Formaldehyd (Harden) 248. — Erkennung u. Best. d. Formaldehyds (Neuberg) 284. — Thioacetaldehyde (Klinger) 644. — Kondensation v. Glykolaldehyd (Fenton u. Jackson) 959.
Thioacetaldehyd (Fromm) 900.

Ketone.

Isomerisation v. Acetylmethylheptenon (Léser) 184. — Derivv. d. Pinakolins (Carlinfanti) 418. — Umwandlung von Ketonen in α-Diketone (Ponzio und de Gaspari) 524. — Acetylacetonate (Urbain u. Debierne) 525. — Dioxyaceton (Bertrand) 555. — Methylnonylketon (Carette) 822.

Kohlehydrate.

Einw. v. H_2O_2 auf Kohlehydrate (Morell u. Crofts) 618.
Elektrolyse v. Rohrzucker-Lsgg. (Ullsch) 31. — Drehungsvermögen des Rohrzuckers (Mascart u. Bénard) 249. — Krystallis. Melibiose (Bau) 526. 644. Darst. d. einbasischen Säuren d. Zuckergruppe (Ruff) 703. — Darst. d. Formose (de Bruyn u. Van Ekenstein) 863. — Methylenglucose aus Glucose (Tollens) 901. — Karamelkörper (Stolle) 1021. 1099. Arabins. aus d. Zuckerrübe (Votoček u. Šebor) 1022. — Isomaltose (Pottevin) 1023. — Darst. u. Best. d. Glykogens (Gautier) 1100. — Rhamninose (Tanret) 1100.
Stärkelösg. (Rodewald u. Kattein) 419. — Saccharifikation d. Stärke (Pottevin) 644. — Maltodextrin (Pottevin) 864.
Das Gummi d. Grevillea robusta (Roeser u. Puaux) 1023.
Die Pektine d. Quitte (Javilier) 31. — Die Pektine (Bourquelot) 32.
Farbenrkk. d. Oxycellulosen (Jandrier) 184. — Oxycellulose Osazone (Vignon) 184. — Einw. v. Kali auf Oxynitrocellulose (Vignon) 184. — Cellulose (Bumcke u. Wolffenstein) 752. — Cellulose u. Stärke (Skraup) 752. — Oxycellulose (Faber u. Tollens) 901.
Konstitution natürlicher Huminsubstanzen (André) 32.

Stickstoffverbindungen.

Isomerie der Ammonium-, Hydroxylamin- und Hydrazinsalze (Ssabanejeff) 32. — Äthylammoniumsulfit (Divers u. Ogawa) 91. — Einw. von H_2O_2 auf sekundäre u. tertiäre aliphatische Amine (Dunstan u. Goulding) 101. 1024. — Dissociation v. ammoniakalischen Verbb. mit Wasser (Jarry) 249. — Ein Deriv. d. d-Glucosamins (Sjollema) 249. — Umwandlung v. Acetamid in Äthylamin durch Hydrogenation (Guerbet) 338. — Undecylamin und Pentadecylamin (Jeffreys) 363. — Äthylendiamin (Berthelot) 556. — Rk. von Alkyljodiden mit Hydroxylamin (Dunstan u. Goulding) 618. — Ein neues Amylamin (Trasciatti) 801. — Stereochemie des Stickstoffs (Le Bel) 902. — β-Heptylamin (Clarke) 1101. — Eigenschaften d. Diamine (Berthelot) 1102. — Diamine (Berthelot) 1102.
Äthylammoniumselenit (Divers u. Hada) 91.
Umwandlung der Amide in Amine (Guerbet) 703.
Darst. einer Diaminovalerians. (Emmerling) 902. — Methylenasparagin (Schiff) 1103.
Einw. d. Methylalkohols auf zweibasische Säureimide (Hoogewerff und Van Dorp) 864. — Abkömmlinge des 4-Methylpyrimidins (Gabriel u. Colman) 1103.
Ketopseudonitrol (Ponzio) 33. 419. — Alkylmalonnitrile u. Derivv. (Hessler) 703.

Schwefelverbindungen.

Trimethylenmerkaptan und Trimethylendisulfone (Autenrieth und Wolff) 33. — Cyklische Disulfide u. Disulfone (Autenrieth u. Wolff) 34. — Einw. v. Einfach- u. Zweifach-Chlorschwefel auf sulfinsaure u. thiosulfinsaure Salze (Troeger u. Hornung) 645.
Diäthylendisulfidthetin (Strömholm) 1105.

Cyanderivate.

Chrysean (Hellsing) 91. — Oxymethylenderivv. d. Cyanessigester (de Bollemont) 91. — Kondensationsprodd. aus Rubean-

wasserstoff, Aldehyden und sekundären Basen (Wallach) 1024.

Kohlensäurederivate.

Thioncarbaminsäureester (Wheeler u. Barnes) 618. — Dithiocarbaminsäureester (Fromm u. Bloch) 646.

Prodd. der Einw. v. Harnstoff auf Dioxobernsteinsäureester (Geisenheimer u. Anschütz) 36. — Einw. v. alkylsulfinsauren Salzen auf Chloracetylurethane u. Chloracetylharnstoffe (Frerichs) 285. — Ureïde und acidylierte Carbaminsäureester (Beckurts) 285 — Einw. v. Kaliumsulfhydrat und Kaliumrhodanat auf Chloracetylurethane u. Chloracetylharnstoffe (Frerichs) 286. 419. — Einw. v. aromatischen Aminen auf Chloracetylurethane und Chloracetylharnstoffe (Frerichs und Beckurts) 420. — Einw. v. Phenylhydrazin auf Chloracetylharnstoffe u. Chloracetylurethane (Frerichs und Beckurts) 421. — Einw. organischer Basen auf Urethan (Manuelli und Ricca-Rosellini) 823. — Einwrkg. primärer Amine auf d. Urethane (Manuelli und Comanducci) 823.

Alkyldiazourethane (Brühl) 647.

Isomerie d. Methylharnsäuren (Fischer u. Ach) 422. 903. — Abbau d. Caffeïns im Organismus d. Hundes (Krüger) 1026.

Bildg. v. 3-Methylxanthin (Albanese) 705. 1109. — Verh. von Theobromin, Paraxanthin u. 3-Methylxanthin im Organismus (Krüger u. Schmidt) 903.

Metallorganische.

Kobaltverbb. der Saccharose und Glykose (Herzog) 526.

Tri-, Tetra-, Pentamethylenderivate.

Einw. v. Äthylendibromid u. Trimethylendibromid auf Natriumcyanessigester (Carpenter und Perkin jr.) 36. 824. — Synthese v. Phenoketoheptamethylen (Kipping u. Hall) 250. — Umwandlung des Trimethylens in Propylen (Tanatar) 287. — Vinylamin (Howard und Marckwald) 365. — Trimethylenimin (Howard und Marckwald) 365. — Bistrimethylendiimin (Howard u. Marckwald) 366. — Hexanaphtencarbonsäure (Markownikoff) 425. — Methylpentamethylen (Markownikoff) 425. — Dampfdruck, spez Volume und kritische Konstante von Hexamethylen (Young u. Fortey) 647. — Cyklopentan u. Dipentamethenyl (Meiser) 667. — Trimethylen (Berthelot) 801.

Furfuran, Pyrrol, Thiophen.

Antipyrin-Kupferchlorid (Schuyten) 37. — Oxydation v. Furfural durch H_2O_2 (Cross, Bevan u. Heiberg) 37. 368. — Synthese einiger Furfuranderivv. (Feist u. Molz) 185. — Furfuralkohol (André) 185. — Benzoylfurfuran (Marquis) 368. — Dibromobutantetracarbonsäureester u. Synthese v. Tetrahydrofurfuran-α-α′-dicarbons. (Lean) 1109.

Konstitution d. Salipyrine (Schuyten) 38. — Benzopyrine (Schuyten) 38. — Die Salze des Dimethylpyrons (Collie und Tickle) 185. 370. — Tetrahydropyronverbb. (Petrenko-Kritschenko) 186. 647. — Einw. v. Diazoessigester auf Pyrrol, n-Methylpyrrol u. einige Indole (Piccinini) 425. — Tetrahydropyronverbb. (Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig) 476. — Sauerstoffverbb. d. Pyrrodiazols (Andreocci und Mannino) 647. — Beziehungen d. Pyrrodiazols-2,4 mit Benzol u. d. Ringen v. Typus d. Pyridins und Pyrrols (Andreocci) 647. — 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol (Michaelis u. Pasternack) 753.

Pyrrolin- u. Pyrrolidinderivv. (Pauly und Rossbach) 368.

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

Theorie d. ungesättigten u. aromatischen Verbb. (Thiele) 38. — Reduktion des Benzils (Thiele) 44. — Dibenzalpropions. u. Phenacylzimmts. (Thiele) 44. — Phenacylbromzimmts. (Thiele u. Mayr) 46. — Dibromid d. Dibenzalpropions. u. Phenacylhydrozimmts. (Thiele u. Mayr) 47. — Darst. d. Phenylcinnamenylakryls. u. d. Diphenylbutadiens (Thiele u. Schleussner) 49. — Isomere Diphenylkrotonlaktone (Thiele) 49. — Dibromid d. Phenylcinnamenylakryls. (Thiele u. Rössner) 50. — Reduktion d. Dibenzalpropions. u. d. Phenylcinnamenylakryls. (Thiele und Meisenheimer) 52. — Kondensation von Phenyl-i-krotons. mit Pyrocinchonsäureanhydrid (Thiele) 53. — Addition von Blaus. an Cinnamylidenmalonsäureester (Thiele und Meisenheimer) 54. — Gesetz d. Substitution von Benzolverbb. (Armstrong) 249. — Organ. Synthesen mittels Eisenchlorid (Nencki) 755. — Einw. v. Äther u. Aluminiumchlorid auf aromatische Verbb. (Jannasch u. Rathjen) 755. — Synthesen organ. Verbb. mittels Eisenchlorid (Meissel) 756. — Einw. d. tertiären Butylchlorids auf d. zweiatomigen Phenole (Gurewitsch) 757. — tert.-Dibutylpyrogallol (Rózycki) 757. — Erkennung v. Racemkörpern (Roozeboom)

802; (Kipping u. Pope) 803. — Spaltung racemischer Verbb. (Marckwald u. Mac Kenzie) 802. — Verh. d. l-Äpfels. beim Erhitzen (Walden) 904. — Spaltung racemischer Verbb. in ihre aktiven Bestandteile (Walden) 904.

Kohlenwasserstoffe.

Äthylhexanaphten (Kurssanoff) 477.
Einw. von Natriumäthylat auf Tribromdinitrobenzol (Jackson u. Koch) 188. — Einw. v. Eisenchlorid und -bromid auf aromatische Kohlenwasserstoffe (Thomas) 287. — Derivv. d. symmetrischen Trichlorbenzols (Jackson u. Gazzolo) 371. — Halogenverbb. des Benzols (Löwenherz) 477. — Ungesättigte u. aromatische Verbb. (Brühl) 619. — Konstitution des Benzols (Thiele) 619. — Einw. von Br auf organ. Verbb. (Cohen u. Dakin) 648. — Einw. v. Sulfurylchlorid auf Kohlenwasserstoffe (Cohen u. Skirrow) 648. — Einw. v. Brom auf einige Chlorderivv. d. Benzols (Mouneyrat und Pouret) 959. — Einw. von Kaliumcyanid auf m-Dinitrobenzol (Hodgkinson u. Hope) 1110. — Reduktion d. Nitrobenzols mit Natrium (Schmidt) 1110.
Aromatische Nitroderivate (Angeli u. Angelico) 371. — Einw. von Natrium auf Paranitrotoluol (Schmidt) 1110.

Phenole.

Bromierung der Phenoxyzimmts. (Vandevelde) 91. — Darst. saurer Phenolsalze zweibasischer Säuren (Schryver) 92. 372. — Furfuranderivv. v. Benzoïn u. Phenolen (Japp u. Meldrum) 250. 1027. — Einw. v. Benzoin auf Phenylendiamine (Japp u. Meldrum) 251. 1027.
Darst. v. gemischten Phosphaten d. Phenyls u. Äthyls (Morel) 92. — Darst. d. Phenolchlorocarbonate (Barral u. Morel) 288. 527. — Rk. d. Chlorkohlensäureester der Phenole (Morel) 825. — Rkk. d. Phenylchlorcarbonate (Morel) 826. — Chloranisidine und Metachloranisol (Reverdin u. Eckhard) 905. — Zus. d. norwegischen Nadelholzteers (Ström) 905. — Phenacetin (Cohn) 960.
Einw. v. Diazoverbb. auf Thymol-p-sulfos. (Stebbins jr.) 620.
Derivv. d. Brenzkatechins (Moureu) 620. — Holzteerkreosot (Kebler) 827.
Kondensation v. Oxals. mit Resorcin (Hewitt und Pitt) 93. — Überführung der Hydroresorcine in Glutarss. (Vorländer u. Kohlmann) 288. — Dimethyldihydroresorcin (Crossley) 620.
Konstitution d. Dichlor-p-kresols (Bertozzi) 648. — Konstitution d. Dichlor-o-kresols (Martini) 649.
Gossypol (Marchlewski) 425.
Kondensation von Bernsteinsäureanhydrid u. Pyrogallol (v. Georgievics) 757.
Einw. v. Chlor auf d. Homologen d. Phloroglucins (Schneider) 759. — Bindungswechsel bei den Homologen d. Phloroglucins (Reisch) 760.

Chinone.

Neue Rk. d. p-Chinone u. d. p-chinoiden Verbb. (Möhlau) 93. — Kondensation v. Benzhydrolen mit Parachinonen (Moehlau u. Klopfer) 649. — Addition von Diazomethan an Chinone (v. Pechmann u. Seel) 705. — Best. d. Benzochinone (Valeur) 906.
Einw. d. Amine u. Amide auf Acenaphtenchinon (Ampola u. Recchi) 338.

Aldehyde.

Entstehung eines Oxolaktons bei d. Kondensation v. Benzaldehyd u. Brenztraubens. (Erlenmeyer jr.) 93. — Kondensation d. Cyanhydrine d. Benz- u. Anisaldehyds (Minovici) 651. — Kondensationsprodd. aus Isobutyraldehyd u. Benzaldehyd (Stritar) 761. — Einw. v. NaOH auf Benzaldehyd (Kohn und Trantom) 1111.
Derivv. des p-Toluylaldehyds (Hanzlik u. Bianchi) 706.
Salicyl- u. p-Oxybenzaldehyd u. Salicylhydramid (Delépine u. Rivals) 827.
Dihydroanethol (Klages) 94.
Nitrovanillin (Vogl) 762.

Ketone.

Abspaltbarkeit v. Substituenten aus dem Benzolkern (Klages) 94. — Calciumcyanide als Kondensationsmittel (Smith) 1027.
Destillation des Dypnons (Ameye) 96. — Die sechs isomeren Monooxybenzalacetophenone (v. Kostanecki u. Tambor) 288. — Das 2,4'-Dioxyflavon (v. Kostanecki u. Oderfeld) 289. — Cyklische Acetonbasen (Pauly) 707.
Oxydiphenylenketon und o-Phenylsalicyls. (Heyl) 97.
Salze aus Violurs. u. anderen ringförmigen Oximidoketonen (Guinchard) 290. — Kondensation von Dibenzylketon mit Benzaldehyd (Goldschmiedt u. Knöpfer 865.

Säuren.

Synthese aromatisch disubstituierter Essigsäuren mittels Chloral (Fritsch u. Feldmann) 97. — Gemischte Anhydride acyklischer u. cyklischer Säuren (Béhal) 1047.
Bildung v. Salzen aus di-o-substituierten Benzoëss. u. verschiedenen organ. Basen (Lloyd u. Sudborough) 98. — Nitration

d. Benzoës. u. ihrer Methyl- u. Äthyläther (Holleman) 251. — Tetrachlordialkylbenzoylbenzoës. u. Tetrachlordialkylbenzylbenzoëss. (Haller u. Umbgrove) 372. — Elektrolyse d. Benzoës. (Schall) 477. — Einfl. der Substituenten auf die elektrische Leitfähigkeit d. Benzoësäure (Tingle) 621.

Bromhexahydro-o-toluyls. (Sernow) 99. — Stellungsisomerie u. optische Aktivität (Frankland u. Aston) 100.

Phenyl- u. Tolylisobuttersäure (Wallach) 1047.

Einw. saurer Oxyde auf Salze v. Oxyss. (Henderson, Orr u. Whitehead) 100.

Einw. v. Sulfurylchlorid auf Alkyloxybenzoate (Mazzara) 477. — Einw. v. Sulfurylchlorid auf 3-Äthyloxybenzoat (Mazzara) 478. — Einw. v. Sulfurylchlorid auf 4-Alkyloxybenzoate (Mazzara) 478.

Unterscheidung d. echten Vanillinextraktes v. gelöstem Vanillin (Hess) 621.

Filicins. (Boehm) 425. — Mandelss. (Mac Kenzie) 1048.

Aktive u. inaktive Phenylalkyloxyessigss. (Mac Kenzie) 189. 622.

Kondensation v. Acetondicarbonsäureester (Jerdan) 189. 707. — Dimethylanilinphtaloyls. (Limpricht) 427.

Anilinsalze d. Phtalsäuren (Graebe u. Buenzod) 372. — Kondensation v. Phtalsäureester mit Glutarsäureester (Dieckmann) 652. — Konst. d. Phenolphtaleïns (Meyer) 762.

Benzalanilacetessigester (Bertini) 653. — Spaltung u. Eigenschaften d. Mandels. (Rimbach) 803.

Amine, Amide, Azoverbindungen etc.

Einw. von p-Nitrobenzylchlorid auf Dimethylanilin (Wedekind) 428. — 1,1-Dimethyl-3-aminobutan (Solonina) 474. — Bildungsweise primärer Amine (Guerbet) 623. — Nitration bei hoher Temperatur (Naegeli) 707. — Sterische Hinderung chem. Rkk. (Scholtz) 708. — Kondensationen v. aromatischen Nitrosoverbb. mit Methylenderivv. (Ehrlich u. Sachs) 708. — Trennung d. Isodiphenyloxäthylamins in optisch-aktive Komponenten (Erlenmeyer jr.) 764. — Methylgranatylamin (Piccinini u. Quartaroli) 828. — Trennung der primären, sekundären und tertiären Amine (Solonina) 867. — Ringschlüsse unter Abspaltung aromatisch gebundener Nitrogruppen (Werner u. Herberger) 907. — Sulfoss. u. andere Derivv. des Diphenylamins (Gnehm u. Werdenberg) 960. — Umwandlung pentacyklischer in stickstoffhaltige hexacyklische Verbb. (Wallach) 1048. — Darst. v. Isopyrazolderivate aus (b. Anilinazo)-diacetbernsteinsäureester (Bülow und Schlesinger) 1111.

Oxydation d. Anilins (Börnstein) 100. — Darst. reiner tertiärer Aniline u. tetraalkylierter aromatischer Diamine (Pinnow) 101. — Darst. d. Diphenylmethylenanilins (Naegeli) 709. — Einw. von Säurechloriden auf Benzylidenanilin (Garzarolli-Thurnlackh) 710. — Einw. von Brom auf m-Chlor-, m-Brom- u. m-Jodanilin (Wheeler u. Valentine) 1049.

Einw. des Toluylendiamins auf die roten Blutkörperchen (Lapicque u. Vast) 101. — Darst. des α-Dinitrodimethylanilins (Pinnow) 189. — Oxydation aromatischer Amine (Caro) 190. — Umwandlung des Anilins in Phenylhydroxylamin (Bamberger u. Tschirner) 190. — Dimethylanilinoxyd (Bamberger u. Tschirner) 291. — Orthoamidodimethylanilin (Bamberger u. Tschirner) 293. — Tertiäre aromatische Amine (Haeussermann u. Bauer) 294. — Dextro- und Lävobenzylphenylallylmethylammonium, Jodide u. Bromide (Pope u. Peachey) 1112. — Trennung v. isomeren Xylidinen aus dem käuflichen Prod. (Hodgkinson u. Limpach) 1113.

Verh. d. tri- u. tetrahalogensubstituierten Methane (Nef) 909.

Prioritätsreklamation bez. des Bromphenacetins (Vaubel) 294. — Ursprung für d. Fuchsinbezeichnung 961. — Elektrolytische Darst. von Indulinfarben (Szarvasy) 1113.

Einw. v. Sulfocarbanilid auf Säureanhydride (Dunlap) 191. — Synthese aromatischer Thioanilide (Gattermann) 191. — Substituierte Stickstoffchloride (Chattaway und Orton) 191. 1050. — Bildg. sekundärer Basen aus Äthylendiamin (Bleier) 195. — Salicylanilidacets. u. ihre Derivate (Cohn) 1113.

Isomerieerscheinungen bei Amidinen (Walther) 101. — Sterische Hinderung chemischer Reaktionen. II. Über o-Oxybenzylbasen (Paal und Härtel) 373. — Umlagerung v. Hydroxamss. (Thiele u. Pickard) 909.

α-Amidoss. (Erlenmeyer) jr.) 294. — Die zwei stereoisomeren Diphenyloxäthylaminbasen (Erlenmeyer jr.) 298. — Zwei neue Synthesen d. Tyrosins (Erlenmeyer jr. u. Halsey) 300. — Polyaspartsäuren (Schiff) 301. 476. — Synthese d. Phenylacetylphenylalanins (Erlenmeyer jr. und Kunlin) 339. — Bildg. v. Phenylacetylphenylalanin durch Einw. v. Ammoniak auf Phenylbrenztraubens. (Erlenmeyer jr. u. Kunlin) 341. — Spaltung einiger racemischer Amidoss. in d. optisch-aktiven Komponenten (Fischer) 764.

Die aromatischen Carbimide (Vittenet) 195. — Symmetrische Dinitroditolylcarbamide

(Vittenet) 429. — p-Tolylpseudoazimidonitrobenzol (Willgerodt u. Klein) 654.

Substitution d. NO_2-Gruppe durch Oxymethyl u. Oxyäthyl (Reinders u. Ringer) 868. — Darst. des o-Oxymethylbenzonitrils (Ringer) 869.

o-Tolylglycin (Hentschel) 430.

Einw. von Diazoverbb. auf Oxime (Bamberger) 101. — Neue Klasse v. Diazoverbb. (Bamberger) 196. — Notizen (Bamberger) 199. — Anhydrisierung v. β-Naphtolazofarbstoffen (Bamberger) 199. — Diazotierungsprozefs (Hantzsch und Schümann) 301. — Antidiazohydrate u. primäre Nitrosamine (Hantzsch, Schümann und Engler) 302. — Diazokörper (Hantzsch) 303. — Einw. v. Zinkäthyl auf sogen. Nitramine und Isonitramine (Hantzsch) 303. — Diazoniumsalze (Bamberger) 430. — Amidierte α-Phenylbenzimidazolderivv. (Kym) 655. — Derivate des Triazans (Voswinckel) 766. — Gemischte Diazoamidoverbb. (Wallach) 1050. — Polyazoverbb. (Meldola und Williams) 1113. — Einw. v. Diazobenzolchlorid auf alkalische Nitrosophenollsgg. (Borsche) 1114.

Amidierte α-Phenylbenzoxazolderivate (Kym) 102. — Neue Arten d. Anhydroverbb. (v. Niementowski) 103. — Triphenyloxazolon (Japp und Findlay) 252. 1051. — p-III-Acetaminoformazylbenzol (Wedekind) 303. — m-Nitroguanazylmethan (Wedekind) 430. — Neue Triazolinverbb. (Cuneo) 431. — Oxydation d. Hydrazoxime (Ponzio) 432. 433. 434. — Oxydation von Halogenalkylaten d. Benzimidazole (Pinnow u. Sämann) 656. — o-Aminophenetidin (Cohn) 710.

Konstitution d. Tartrazins (Anschütz) 107. — Pyrimidin (Gabriel u. Colman) 108. — Einwirkung von Ammoniak und Ammoniakbasen auf Dichloroxalsäuremethylester und Halborthooxalsäuremethylester (Anschütz u. Stiepel) 108. — Reduktion d. Tolualloxazins (Kühling) 199. — Äthylphtalazin (Paul) 374. — Biazolreihe (Busch) 375. 657. — Phenyldithiobiazolonthiol (Stramer) 657. — Einw. v. Aminbasen auf Phenyldithiobiazolondisulfid (Wolff) 658. — Kondensationsprodd. d. Phenyldithiobiazolonhydrosulfamins mit Aldehyden u. Ketonen (Wolff) 658. — p-Tolyldithiobiazolonthiol (v. Baur-Breitenfeld) 659. — o-Tolyl-, α- u. β-Naphtyldithiobiazolonthiol (Münker) 660. — Einw. v. Ammoniak und Anilin auf Phenylmethylthiobiazolindisulfid (Busch) 660. — Phenyldithiocarbazins. u. Benzoylchlorid (Busch) 660. — Biazoline aus Paratolyldithiocarbazins. u. deren Ester (Busch) 661. — o-Anisyl-, α-u. β-Naphtyldithiocarbazins. u. Derivv. (Best) 661. — Einw. v. Ketonen auf Phenyldithiocarbazins. (Stern) 662. — Biazolbildg. bei d. Phenylcarbazins. u. Phenylthiocarbazins. (Stern) 663. — Oxazinfarbstoffe (Kehrmann) 911. — Achte und neunte Isomere d. Rosindulins (Kehrmann und Filatoff) 913. — Nitro- und Aminoflavindulin (Kehrmann und Kikine) 913. — Nomenklatur d. Triazanderivv. (Voswinckel) 914. — Triazine aus o-Aminoazonverbb. (Busch) 1114.

Verbb. d. Phenylhydrazins und einer anderen organ. Base mit Metallsalzen (Moitessier) 110. 341. — p-Nitrophenylhydrazin (Hyde) 201. — Neue gefärbte Hydrazone (Rougy) 202. — Einw. v. Hydrazinhydrat auf d. Acenaphtenchinon (Berend, Herms) 378. — Einw. v. Phenylhydrazin auf d. Alkylbromide, -chloride u. -jodide (Allain-Le Canu) 378. — Cuprosalze d. Phenylhydrazins (Moitessier) 435. — Oxydation v. Aldehydphenylhydrazonen zu α-Diketonosazonen (Biltz und Wienands) 585. — Verb. d. Glucurons. mit p-Bromphenylhydrazin (Neuberg) 767. — Hydrazone v. Dithiokohlensäureestern (Busch und Lingenbrink) 914. — Bildg. v. Tetrazolin (Ruhemann u. Stapleton) 1117.

Beziehung d. dreiwertigen zum fünfwertigen Stickstoff (Lachmann) 110. — o-Dinitrosoverbb. d. Benzolreihe (Zincke und Schwarz) 303. — Nitroderivv. d. o-Dinitrosobenzols (Drost) 305. — Nitroderivv. (Angeli) 436.

Umlagerungen in d. Benzhydroxamsäuregruppe (Werner u. Skiba) 202. — o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid (Werner und Bloch) 380.

Kohlensäurederivate.

Darst. v. Alkylisoharnstoffen aus Cyanamiden (Stieglitz u. Mac Kee) 111. — Darst. u. Eigenschaften d. Naphtylharnstoffe (Young) 663. — Oxim d. Diphenylharnstoffes (Stollé) 711. — Darst. aromatischer Thioharnstoffe (Hugershoff) 711. — Thioharnstoffderivv. (Andreasch) 804. Drei Krystallformen d. m-Dinitrodiphenylcarbamids (Offret u. Vittenet) 829. — Einw. v. Hydrazin auf Thiocarbanilid (Busch) 1051.

Cyanverbindungen.

Überführung v. Phenylcarbylamin u. Phenylsenöl in Acetanilid (Pawlewski) 111. — Substituierte Cyanamide u. Thiocarbamide (Wallach) 306. 1051.

Styrolgruppe.

Die Phenylhydrazone d. Benzoins (Smith) 711.

Phenylacetylen (Nef) 938. — Umwandlung d. Styrols in m-Styrol (Lemoine) 1117.
Einw. v. Natriummethylat auf Propenylverbb. und ungesäuerte Ketone (Pond Maxwell u. Norman) 1117.
Darst. v. Ketocumaran (Friedländer) 306.
Einw. v. J auf Zimmtsäure (Ortoleva) 527. — Benzoflavine (Meyer u. Gross) 711. — Synthese v. Chrysinderivv. (v. Kostanecki u. Tambor) 714. — Synthese d. Chrysins (Emilewicz, Kostanecki u. Tambor) 715. — Bromtruxon aus α-Bromallozimmts. (Manthey) 768. — Neue Darst. d. Triphenyltrimesins. (Lanser) 768. — Darst. v. Dibromindon (Lanser) 768.
Alkyläther d. 3, 3′, 4′-Trioxybenzalcumaronons (v. Kostanecki u. Rózycki) 715.

Diphenylgruppe.

Kondensationen v. Anhydracetonbenzil u. seinen Homologen mit Aldehyden (Japp u. Findlay) 306. 1051. — Die naphtylirten Benzidine (Merz und Strasser) 664.
Diphenylmethanderivate (Meyer und Conzetti) 381. — Fluoran (Meyer und Friedland) 382. — m-Amidophenol (Meyer u. Sundmacher) 383. — Die isomeren Formen d. Dibenzoylmethans (Wislicenus) 938.
Kondensation v. Benzil und Benzoïn mit Resorcin (v. Liebig) 716. — Elektrolytische Verss. mit Benzoin u. Benzil (James) 869.
Derivv. d. asymmetrischen Tetramethyldiamidodiphenyläthans (Trillat) 203. — Substituierte Diphenylanthrone (Tétry) 204.
Krystallographische Unterss. einiger aromatischer Ketone (Meigen) 112. — Imine d. Benzophenons u. Konst. d. Auramins (Graebe) 204. — Oxim u. Phenylhydrazon d. Xanthons (Graebe u. Roeder) 205. — — Orthoderivv. d. Benzophenonphenylimins (Graebe u. Keller) 205. — Spaltbarkeit v. Homologen d. Benzophenons (Weiler) 307. — Derivv. v. Dibenzylketonen (Francis) 664. — Einw. v. Licht u. O auf Dibenzylketone (Fortey) 665. — o,p-Benzophenondicarbons. (Limpricht) 962. — Diphenylmethandicarbons. (Limpricht) 963.
p-Nitranilin-azo-benzoylaceton (Bülow) 940.
1,1-Diphenylbuten-1-on-3 (Klages u. Fanto) 112. — Kondensationsprodd. v. o-Aldehydoss. mit Ketonen (Fulda) 870.
Konfiguration d. 6 isomeren inaktiven Benzalbisacetylacetone (Schiff) 964.

Pyrone.

Isomere Salze v. Hydrindamin mit fünfwertigem Stickstoff (Kipping) 252. — α-ββ-Trimethylindolenin (Plancher und Bettinelli) 436. — β-Nitrosoindole (Spica u. Angelico) 717.
Isatin (Marchlewski u. Radcliffe) 308.
Isatos. (Erdmann) 665. — Tautomeriefrage d. Isatins (Marchlewski) 1118.
Indigotrisulfosäure Salze (Hönig) 1052.
Nitrosoindole (Angeli u. Spica) 341. 528.

Terpene und Campher.

Terpene u. ätherische Öle (Wallach) 113. 946. — Umlagerungen in d. Reihe d. Carvons (Klages) 206. — Isomerisation d. Linalools (Charabot) 206. — Best. des Carvons in flüchtigen Ölen (Kremers) 206. — Best. d. Carvons in flüchtigen Ölen (Alden und Nolte) 206. — Drei Lemongrasölaldehyde (Stiehl) 207. — Lemonal (Barbier) 341. — Aminocampholene (Blaise und Blanc) 385. — Pinen (Wagner u. Slawinski) 436. — Drehung v. Pinenchlorhydrat (Long) 557. — Öl u. Terpene aus Aralia nudicaulis (Alpers) 623. — Umwandlung v. Geraniol in Terpineol (Stephan) 667. — Ortsbest. in d. Terpenreihe (Baeyer) 769. — Beziehung d. Pinenhaloidhydrate zu den Halandoihydriden d. Borneols (Wagner u. Brickner) 806. — Wertbest. d. Citronenöles (Walther) 942. — Nitrosoderivv. v. Caryophyllen u. Cadinen (Schreiner u. Kremers) 943. 1119. — Carvonreihe (Klages u. Kraith) 944. — Pulegon u. Methylhexanon (Klages) 945. — Oxydation d. Pinens (Wallach) 1052. — Verbb. der Fenchonreihe (Wallach) 1052. — Wrkg. v. Chlorkalklsg. im Jonon-Verfahren einerseits u. im Veilchenöl-Verfahren andererseits (Ziegler) 1118.
Neue Verbb. d. Camphers mit Aldehyden (Haller) 114. — Oxydationsprodd. der Camphers. (Balbiano) 114. — Maximaldampfdruck d. Camphers (Allen) 115. — Fencholens. (Cockburn) 115. — Enantiomorphe Struktur d. Rechts- u. Linksbenzylidencamphers (Minguin) 116. — Synthese d. Terebin- u. Terpenyls. (Lawrence) 116. — Molekularrefraktion und -dispersion an Campherverbb. (Haller u. Müller) 116. — Derivv. d. α-α′-Dibromcamphersulfons. (Lapworth) 116. — Abkömmlinge d. Aminocamphers (Duden u. Pritzkow) 117. — Camphenilon (Jagelki) 207. — Campheroximderivv. (Frankforter u. Glasoe) 209. — Derivv. d. Campheroxims (Frankforter und Mayo) 209. — Einw. v. Silberverbb. auf α-Dibromcampher (Lapworth) 253. — Homocamphoron- u. Camphonons. (Lapworth und Chapman) 253. 1053. — Methylisoamylbernsteins. (Lawrence) 254. — Synthese d. Camphers. (Auden, Perkin u. Rose) 254. 834. — Löslichkeit d. Camphers in

Chlorwasserstoffs. (Zaharia) 308. — Camphopyrazolone (Wahl) 385. — Methylenphenylydrazon d. Camphers (Betti) 386. 808. — Camphers. (Noyes) 387. 771. 1053. — Isolauronols.; Konst. d. Camphers., d. Camphers u. seiner Derivv. (Blanc) 829. — Die cis- u. trans-β-Phenylbutan-$\alpha\alpha_1\alpha_2$-tricarbonss. (Thorpe und Udall) 833. — Konst. d. Isocamphorons. (Perkin und Thorpe) 833. — Konstitution d. Camphers. (Blanc) 871. — Perkin'sche Camphersäureformel (Blanc) 874. — Veresterung d. Camphers. (Wegscheider) 874. — Verh. v. Campheroxim zu Kaliumhyprobromit (Forster) 1119. — Einw. v. Schwefels. auf Fenchon (Marsh) 1120. — Einw. hydrolytischer Agenzien auf α-Dibromcampher u. Konst. v. Bromcamphorens. (Lapworth) 1120.
Einfl. d. Substitution auf d. spez. Rotation in d. Bornylaminreihe (Forster) 835. — Bornylaminderivv. (Forster) 1120.
Isomerisation in d. Mentholreihe (Kondakow u. Lutschinin) 1120.

Naphtalingruppe.

Maximaldruck v. Naphtalindampf (Allen) 117. — Naphtateer (Ljubawin) 118. — Umlagerung v. 1,8- und v. 1,5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosonaphtole (Graebe) 1122.
β Dinaphtol (Fosse) 438. — Einw. v. Aldehyden auf Dinaphtol (Fosse) 438. — Derivate d. β-Dinaphtols (Fosse) 438.
Isonaphtazarin, Tetraoxynaphtalin u. Tetraketohydronaphtalin (Zincke und Ossenbeck) 309. — Bromindonderivate (Liebermann und Schlossberg) 387. — Naphtopurpurin (Jaubert) 1053.
Dextro-ac-tetrahydro-β-naphtylamin (Pope) 255. — Amidoamidine d. Naphtalinreihe (Meldola u. Phillips) 1054.

Phenanthren, Anthracengruppe.

Umsetzung zwischen Phenanthrachinon, Acetophenon und Ammoniak (Japp und Meldrum) 255. 1054.
Dimethyldianthracen (Orndorff u. Megraw) 623. — Ketone d. Anthracens (Lippmann u. Fleissner) 717. — Halogenderivv. d. Anthragallols (Slama) 966. — Darst. eines Oxystyrogallols (Slama) 967.

Pyridingruppe.

Dicyandioxypyridin (Guareschi) 118. — Synthese einiger β-β-Dipyridylderivv. (Sell und Jackson) 120. — Hydroxylaminderivv d. Tetrahydropyronverbb. (Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig) 209. — Überführung d. Oxime ungesättigter Ketone in Pyridinderivv. (Scholtz) 310. — Pikolin (Hess) 388. — Synthese v. Glutarsäurederivaten (Guareschi und Grande) 439. — Einw. d. Wärme auf Wasserstoffverbb. (Guareschi u. Grande) 440. — Tetramethylcyanpyridon (Sabbatani) 528. — α-α-α'-α'-Tetramethyldipyridyl u. d. zugehörige Tetracarbonsäure (Huth) 667. — Haloide u. Perhaloide d. Pikoline (Murrill) 876. — Benzoylpyridincarbonss. (Fulda) 877. — Pyridin-α-dinitrophenylchlorid (Vongerichten) 967. — Dinitrophenylpyoidinchlorid (Spiegel) 1054. — Einw. v. Cl auf Pyridinhydrochlorid (Sell u. Dootson) 1055.

Chinolingruppe.

Tetrahydrochinaldine (Pope und Peachey) 120. — Spaltung d. racemischen Tetrahydro-p-toluchinaldins in optisch aktive Komponenten (Pope und Rich) 255. — Chinazolinverbb. (Hanschke) 388. — p-Tolylpseudoazimidochinolin (Willgerodt u. Dauner) 389. — Bildg. d. α-Alkylchinolin-γ-carbonss. (Garzarolli u. Thurnlackh) 718. — Ester d. Chinolins. und Cinchomerons. (Kirpal) 878. — Spaltung v. Tetrahydroparatoluchinaldin (Pope u. Rich) 1123. — Charakteristik racemischer Fll. (Kipping u. Pope) 1123. — Rechtscamphersaures Rechtslinks-α-phenetylamin (Pope u. Harvey) 1123. — Spaltung von Campheroxim (Pope) 1123. — Spaltung v. Tetrahydrochinaldin (Pope u. Peachey) 1123. — Unterscheidung zwischen nichtracemischen u. racemischen Fll. (Pope u. Peachey) 1124.

Weniger bekannte Körper.

Darst. d. Hederins (Houdas) 210. — Der Farbstoff d. Baumwollblüten (Perkin) 256. 624. — Digitoxin u. seine Spaltungsprodd. (Kiliani) 667. — Digitaleïn (Kiliani u. Windaus) 668. — Digitalinum verum u. seine Spaltungsprodd. (Kiliani) 668. — Digitogenin und seine Derivv. (Kiliani u. Windaus) 669. — Plumierid (Franchimont) 879 — Curangin (Boorsma) 991. 1125. — Amygdalinamidoxym (Schiff) 992. — Glucoside (Ryan) 1124.
Konst. des Ecgonins (Willstätter) 121. — Verh. natürl. Alkaloide und diverser cyklischer Verbb. zu rauchender Salpeters. (Kunz-Krause) 121. — Arginin (Gulewitsch) 121. 257. — Corydalin (Dobbie u. Lauder) 121. 391. — Stickstofffreie Spaltungsprodd. des Morphins (Vongerichten) 122. — Hydrastinhexajodid (Gordin u. Prescott) 122. — Derivate des Ecgonins (Willstätter) 123. — Staphisagroïn, ein neues Alkaloid (Ahrens) 123. — Staphisagroïn u. Staphisagroïdin (Ahrens) 210. — Ein dem Aconitin ähnliches Leichenalkaloid (Mecke) 258. — Naphtalanmorpholine (Knorr) 310. —

Morpholinbasen d. Campherreihe (Knorr und Duden) 312. — Synthetische Basen d. Terpen- u. Camphergruppe (Duden) 313. — 1-Methyl-3-morpholon (Knorr) 313. — Narkotin und Narceïn (Frankforter und Keller) 390. — Oxyptomaïn Oechsner de Coninck) 390. — Xanthinbasen in Rohrzucker (Shorey) 440. — Pilocarpin (Jowett) 441. — Opiumalkaloide (Leroy) 479. — Konst. d. Alkaloide des Granatbaumes (Piccinini) 479. — Damascenin (Pommerehne) 669. — Salamanderalkaloide (Faust) 718. — Pseudocinchonin u. Verb. v. Hydrochlorcinchonin (v. Arlt) 772. — Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf tertiäre Basen (Auerbach u. Wolffenstein) 774. — β-Morphinmethin (Vongerichten) 774. — Stereochemie der Piperidinreihe (Hohenemser und Wolffenstein) 775; (Marcuse und Wolffenstein) 776. — Einw. v. Kaliumpersulfat auf Alkylgruppen (Moritz und Wolffenstein) 777. — Isomerien in der Cinchoningruppe (Skraup) 777. — Umwandlung d. Cinchonins in α-Isocinchonin (Skraup) 778. — Struktur d. Alkaloide des Granatbaumes (Piccinini) 808. — Ein fl. Alkaloid aus d. Granatwurzelrinde (Piccinini) 879. 1125. — Solanaceenalkaloide (Hesse) 992. — Pseudodicotoïn (Hesse) 993. — Narkotin (Roser) 1125.

Löslichkeit v. Eiweifskörpern in Glycerin (Ritthausen) 125. — Eiweifskörper des Weizenklebers (Ritthausen) 125. — Zus. des Vicins (Ritthausen) 125. — Divicin (Ritthausen) 125. — Zus. des Convicins (Ritthausen u. Preuss) 125. — Ultraviolette Absorptionsspektra v. Albuminoiden (Blyth) 257. — Eieralbumin (Osborne) 342. — Verbb. von Proteïnkörpern (Osborne) 342. — Molekulargröfse d. Eiweifskörper (Vaubel) 391. — Proteosen und Peptone (Effront) 441. — Einw. von schwachen Säuren u. Alkohol auf Albumine (Panormoff) 480. — Nomenklatur d. Albumine d. Eiweifs (Panormoff) 480. — Einw. d. Wärme auf d. Pepsin (Harlay) 528. — Einw. v. Formaldehyd auf Eiweifskörper (Lepierre) 528. — Abscheidung v. Proteïnsubstanzen (Wiley) 586. — Einw. d. Wärme auf d. Trypsin (Harlay) 624. — Lilienfeld's Peptonsynthese (Klimmer) 809. 1125. — Verflüssigung d. Eiweifskörper (Tsvett) 993.

Neroliöl (Walbaum) 124. — Chem. Zus. d. Monardaöles (Kremers) 125. — Terpenfreies Citronen- u. Pomeranzenöl (Idris) 441. — Cardamomenöl (Parry) 442. — Süfsholzöl (Haensel) 624. — Die ätherischen Öle u. Glucoside einiger Kressenarten (Gadamer) 719. 993. — Ätherische Öle (Schimmel & Co.) 879. — Ätherisches Jasminblütenöl (Hesse) 994.

Umbelliferen-Opopanax (Knitl) 442. — Zus. d. Oleoresins u. v. Dacryodes Hexandra (More) 210. 392. — Cinnameïn od. Perubalsamöl (Thoms) 315. — Unterss. über d. Sekrete (Tschirch) 315. 442. — Sekretbildung im Wund- u. Kernholz (Will) 442. — Überwallungsharze (Bamberger u. Landsiedl) 779. 881.

Scoparin (Perkin) 126. — Oximierungsprodd. d. Santonsäuremethylesters (Wedekind) 126. — Aloïne (Léger) 210. 442. — Acetylleukomethylenblau (Cohn) 442. — Barbaloïn (Léger) 443. — Neue Farbstoffe (Gassmann) 481. — Indigo und seine Synthese (Voswinkel) 481. — Darst. v. Acetylleukomethylenblau u. -äthylenblau (Cohn) 503*. — Brasilin u. Hämatoxylin (Herzig) 780.

Spaltung d. inaktiven isosantonigen Säure (Andreocci und Alessandrello) 126. 528. — Nikotinkadmiumchlorid (Glaser) 343. — Aktive partiell-racemische Verb. (Andreocci) 528. — Auemonin (Meyer) 780. — Rk. d. Santonins u. d. Desmotroposantonins mit $FeCl_3$ (Bertolo) 809. — Konst. d. Santon- u. Metasantons. u. d. Metasantonins (Francesconi) 995.

Ein Phlobaphen aus d. Samen der Weintraube (Sostegni) 443. — Rhabarberstoffe (Hesse) 998.

Schwefel- und Selenverbindungen.

Disulfone u. Ketosulfone (Kohler u. Mac Donald) 719. — Rk. zwischen Sulfonchloriden und Metallderivv. von Ketonestern (Kohler u. Mac Donald) 720. — Amidosulfat u. Derivv., sowie Homologe desselben (Posner u. Fahrenhorst) 999. — Merkaptole u. Disulfone der Ketoss. (Posner) 1055.

Metallorganische.

Verb. d. Eudoxins (Löb) 481. — Sulfid u. Hyposulfit des Merkurophenyls (Pesci) 481. — Neue Klassen organ. Quecksilberverbb. (Denigès) 1057.

Neue Reihe von Betaïnen (Michaelis und Koehler) 127. — Chlorphosphine d aliphatischen Reihe (Guichard) 128.

Organ. Siliciumverbb. (Kipping u. Lloyd) 257. — Einw. von Argon u. N auf Hg-Verbb. (Berthelot) 586.

V. Physiologische Chemie.

Pflanzenchemie.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Chemie d. Zelle (Sosnowski) 587.
Verbreitung d. Rohrzuckers in d. Pflanzen (Schulze) 258.
Solanthg. (Bräutigam) 669.
Fettes Öl des Quittensamens (Herrmann) 443. — Haselnufsöl (Hanus) 557. — Das fette Öl v. Tropaeolum majus (Gadamer) 669.
Vork. von Formaldehyd in den Pflanzen (Pollacci) 881.
Entwickelung d. Bergamottöls (Charabot) 1126.
Proteïnverb. d. Arginins (Susuki) 558. — Proteïde d. Linse (Osborne u. Campbell) 558. — Eiweifs aus Johannisbrotsamen (Bourquelot u. Hérissey) 482. 587. 670. — Keimung des Johannisbrotsamens; Bildg. von Mannose durch ein lösliches Ferment (Bourquelot u. Hérissey) 1002.
Die Farbstoffe von Genista tinctoria und Calluna vulgaris (Perkin und Newbury) 358. 670. — Der gelbe Farbstoff, welcher das Chlorophyll begleitet (Schunck) 343. — Vork. v. Indican im Chlorophyllkorn der Indicanpflanzen (Molisch) 482. — Chlorophyll (Marchlewski) 444. 529. — Phylloxanthin (Bode) 529. — Erwiderung (Kohl) 529. — Fortschritte und Rückschritte auf d. Gebiete d. Chlorophyllforschung (Marchlewski) 587. — Chloroglobin (Tsvett) 1002. — Zers. d. Chlorophylls durch oxydierende Enzyme (Woods) 1126. — Chlorophyll (Bode) 1126.
Glucoside u. Enzyme in d. Wurzeln einiger Spiräaarten (Beijerinck) 259.
Derrid u. Pachyrhizid (Van Sillevoldt) 588.
Vork. des Bariums in d. Pflanze und im Boden (Hornberger) 211. — Ggw. von Jod in chlorophyllhaltigen Vegetabilien (Gautier) 482. — Verbreitung d. Lithiums im Pflanzenreiche (Tschermak) 1127.
Flechtenstoffe (Zopf) 55. — Analyse von Cichorie (Wolff) 211. — Aschen und Cellulose in Posidonia caulini (Chancel) 529. — Unters. v. cortex Lokri (Van den Driessen Mareeuw) 589.

Pflanzenphysiologie.

Wurzelausscheidungen (Kohn) 720. — Stickstoffernährung der Leguminosen (Lutoslawski) 1127.
Eiweifszerfall u. Eiweifsrückbildg. in den Pflanzen (Prianitschnikow) 57. — Crassulaceenäpfels. (Mayer) 212. — Spontane Asphyxie u. Bildg. v. Alkohol im Holzgewebe (Devaux) 212. — Bildg. v. Alkohol u. Kohlens. durch Gewebe d. Pflanzen (Berthelot) 212. — Leinsame (Herzog) 670. — Eiweifszerfall u. Atmung (Prianischnikow) 670.
Physiol. Bedeutung d. Furfuroide im Organismus d. Zuckerrübe (Stoklasa) 57. — Physiol. Bedeutung d. Alkohols im Pflanzenreiche (Mazé) 343.
Gehalt d. Platanenblätter an Nährstoffen (Tucker u. Tollens) 915.

Tierchemie.

Allgemeines.

Geschmack u. Chemismus (Sternberg) 58.

Bestandteile des Tierkörpers.

Vorhandensein einer Substanz im Blut, welche die Wrkg. d. Labs auf d. Milch verhindert (Briot) 213. — Krystallisation des Blutalbumins (Gruzewska) 213. — Spektroskopie d. Blutes (Arnold) 344. — Erwiderung (Salaskin) 392. — Histon (Bang) 393. — Volumänderungen roter Blutscheiben in Salzlsgg. (Koeppe) 433. — Na u. K in den Erythrocyten des Blutes (Bottazzi und Cappelli) 529. 589. — Spaltungsprodd. d. Hämatins (Küster) 558. — Spaltungsprodd. d. Hämatoporphyrins (Küster u. Kölle) 559. — Krystallin. Fibrin (Dzierzgowski) 559. — Spez. Gew. d. Trockenrückstandes u. d. Eisengehaltes im Blute (Jellinek und Schiffer) 721.
Einige in der Leber vorhandene, durch Säure in Zucker umwandelbare Substanzen (Seegen) 58. — Oxydationsfermente der Leber (Jacoby) 559. — Ein histonähnlicher Körper aus Thymus (Fleroff) 837. — Protamine (Morkowin) 838. — Der blutdruckerregende Bestandteil d. Nebenniere (Abel) 882.
Gallenfarbstoffe (Jolles) 58. — Die menschliche Lebergalle (v. Zeynek) 213. — Einw. v. Jodlsgg. auf Bilirubin (Jolles) 780.
Butterfett (Browne) 344. 883. 1127.
Nukleïns. aus der Lachsmilch (Schmiedeberg) 721. — Darst. d. Nukleïnss. a u. b u. d. Nukleothymins. (Neumann) 1028.
Thymin (Gulewitsch) 259. — Antipepton (Siegfried) 259. — Beziehungen d. Protagons zum Nervenmark (Noll) 260. — Krystallform d. Albumine (Wichmann) 393. — Pseudonukleïne (Giertz) 559. — Albumin in d. Zelle der Bienenkönigin (Klett) 560; (Süss) 560. — Histidin (Kossel u. Kutscher) 883. — Spaltungs-

prodd. d. Hystons v. Leukocyten (Lawrow) 884.
Das Fett d. normalen u. d. fettig entarteten Herzmuskels (Lindemann) 884.
Der blaue Farbstoff d. Koralle (Liversidge) 483. — Melanin d. Augenhäute (Landolt) 560.
Spaltungsprodd. d. Conchiolins (Wetzel) 59. — Zus. d. Knorpels vom Haifisch (v. Bunge) 838. — Fluorfrage d. Zahn- u. Knochenaschen (Harms) 884.
Lehre v. Hämatoporphyrin d. Harns (Nebelthau) 261. — Zers. u. Bildg. d. Harns. im Tierkörper (Wiener) 262. — Reduktionsvermögen d. Harns (Hélier) 344. — Pentosen im Harn (Salkowski) 394. — Einw. v. H_2O_2 auf Harn (Cotton) 722. — Diazoreaktionen d. Harns (Clemens) 1028.
Darst. v. Lecithin u. anderen Myelinsubstanzen aus Gehirn- u. Eigelbextrakten (Zuelzer) 59. — Vork. eines die Nitrate reduzierenden Ferments im tierischen Organismus (Abelous u. Gérard) 344. 445. — Xanthinkörper d. Nebennieren (Okerblom) 560. — Cerebrospinalfl. (Panzer) 722.
Antipepton (Kutscher) 561.
Wachstumsgeschwindigkeit d. Säuglings zur Zus. d. Milch (Abderhalden) 262. — Zurechtstellung (Abderhalden) 394. — Quelle d. Milchfettes (Caspari) 483.
Die Mineralbestandteile d. menschlichen Foetus (Hugounenq) 214. — Mineralsubstanzen d. neugeborenen Kindes u. d. Gesetz d. Bunge (Hugounenq) 214. — Zus. d. Asche d. Säuglings (Abderhalden) 262. — Eierstockkolloid (Panzer) 884.

Tierphysiologie.

Fütterungsvers. mit Indol (Wang) 394. — Künstl. Ernährung eines normalen u. eines atrophischen Säuglings (Rubner und Heubner) 445.
Wrkg. d. Weingeistes auf d. Atmung d. Menschen (Wendelstadt) 345. — Wrkg. d. Diacetylmorphins (Heroin) (Lewandowsky) 483.
Methämoglobin u. seine Bildungsweise (v. Zeynek) 483. — Bild. d. Methämoglobins (Hüfner) 484. — Desaggregation d. Leukocyten (Stassano) 1029.
Überführung v. Nucleïnbasen in Harns. (Spitzer) 214.
Fraktionierte Abscheidung d. peptischen Verdauungsprodd. mittels Zinksulfat (Zunz) 59. — Phosphorsäureausscheidung nach Kastration (Schulz u. Falk) 60. — Verh. d. Milchzuckers im Körper (Weinland) 60. — Unterscheidung d. Pepsin- u. Pankreasverdauung (Harlay) 60. — Künstl. Verdauung stickstoffhaltiger Futterbestandteile (Wedemeyer) 215. — Relative Verdaulichkeit einiger Nahrungsfette (Lührig) 215. 562. 1029. — Kleinere Mitteilungen (Salkowski) 262. — Einw. verschiedener chem. Stoffe auf d. Thätigkeit d. Mundspeichels (Kübel) 345. — Verh. d. Trypsin (Gulewitsch) 394. — Verbleib d. Phytosterins im Tierkörper bei d. Verfütterung v. Baumwollsamenöl (Virchow) 395. — Verlauf d. peptischen Eiweifsspalt. (Zunz) 561. — Die peptischen Spaltungsprodd. d. Fibrins (Pick) 838. — Wrkg. d. Arginins auf tryptische Verdauung d. Eiweifskörper (Lawrow) 839. — Lactase d. Pankreas (Weinland) 1002. — Amylaceenverdauung im Magen d. Carnivoren (Friedenthal) 1030. — Tyrosin als Spaltungsprodd. d. Eiweifskörper (Reach) 1030.
Stoffwechsel bei unzureichender Ernährung (Schulz) 345. — Verh. d. Benzoyl- u. d. Calciumsuperoxyds im Verdauungskanal (Nencki u. Zaleski) 395. — Eiweifsstoffwechsel (Albu) 395. — Woraus und wo entsteht das Aceton (Waldvogel) 396. — Fettbild. aus Eiweifs (Cremer) 445. — Stoffwechselversuch bei atroph. Säugling (Bendix) 484. — Ausscheid. v. N u. P bei Säuglingen (Oechsner de Coninck) 484. — Schicksal d. Eiweifsstoffe nach Einführ. in d. Blutbahn (Munk u. Lewandowsky) 484. — Zuckerbildung aus Eiweifs (Cohn) 562. — Schilddrüse (Roos) 562. — Stoffwechselverss. mit phosphorhaltigen u. phosphorfreien Eiweifskörpern (Zadik) 670. — Einfl. d. Wasserentziehung auf d. Stoffwechsel u. Kreislauf (Straub) 1003. — Ausscheidung d. Borax (Rost) 1030. — Stoffwechsel d. Wiederkäuer (Hagemann) 1030. — Verh. d. Elastins im Stoffwechsel (Mann) 1128.
Erforschungen d. Bedingungen d. Harnsäurebildung (Weifs) 60. — Kann bei vollkommener Entziehung d. Nahrung d. Glykogengehalt im Tierkörper zunehmen? (Pflüger) 61. — Bedeutung d. Milcheiweifses für d. Fleischbildg. (Caspari) 216. — Fettgehalt d. Drüsen im Hungerzustand (Nikolaides) 485. — Fibrinbildung (Hammarsten) 562.
Verh. d. salzsauren Glycosamins im Tierkörper (Fabian) 61. — Physiol. Wrkg. v. Cholin u. Neurin (Mott u. Halliburton) 61. — Pharmakologisches über Aspirin (Dreser) 346. — Schicksal d. o-Oxychinolins im Harn d. Hundes (Rost) 396. — Die Egolde (Gautrelet) 396. — Giftigkeit d. Alkohole (Lamanna) 446. — Verh. d. tier. Organismus gegen fremdes Blutserum (Friedenthal u. Lewandowsky) 485. — Physiol. Wirk. v. Creatin u. Creatinin (Mallet) 563. — Physiol. Funk-

tionen d. Calciumsalze (Loew) 671. — Jodsubstanz d. Schilddrüse (Blum) 671. — Blutzersetzende Pilzgifte (Kobert) 781. Rkk. v. Antipyrin, Pyramidon u. Verwandten (Hoffmann) 840. — Wrkg. einiger Morphinderivv. auf d. Atmung d. Menschen (Winternitz) 884. — Verh. d. Broms im Tierkörper (Fessel) 885. — Die angebliche eiweifssparende Wrkg. d. Alkohols (Rosemann) 915. — Wrkg. d. Poleyöles (Martius) 1031. — Schicksal d. Hefen im Organismus (Skchiwan) 1031.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Cellulose-Enzyme (Newcombe) 129. — Die Raffinose als Nahrungsmittel (Gillot) 129. — Gärversuche mit Trehalose (Bau) 130. — Hydrolysierende u. gärungserregende Wrkg. d. Hefe (O'Sullivan) 130. — Veränderungen d. Spreew. (Dirksen u. Spitta) 131. — Invertin (Osborne) 216. — Sekretion d. Diastasen (Dienert) 346. — Alkohol. Gärung ohne Hefezellen (Buchner u. Rapp) 446. — Hefeprefssaft (Cremer) 447. — Der Buchner'sche Hefeprefssaft (Wróblewski) 672. — Glycerinbildung bei d. alkoholischen Gärung d. Zuckers (Laborde) 673. — Hansen's Reinzucht-System in Frankreich (Holm) 723. — Anreicherung d. Hefe an Zymase (Albert) 915. — Einfl. d. zugespitzten Hefe auf d. Gärung d. Obst- u. Traubenweine (Müller-Thurgau) 916. — Gewinnung v. Reinhefen für Rotwein (Müller-Thurgau) 1057. — Symbiotische Gärung (Armstrong) 1057.

Filtrationskraft d. Bodens (Abba, Orlandi u. Rondelli) 131. — Assimilieren die Alinitbakterien den Luftstickstoff? (Stoklasa) 132. — Einfl. d. organ. Substanzen auf d. Arbeit d. nitrifizierenden Mikroben (Winogradsky u. Omeliansky) 132. 217. 264. — Denitrifikation (Wolf) 133. — Drei in gesäuerten Rübenschnitzeln neu aufgefundene Milchsäurebakterien (Weifs) 134. — Ein Zuckerbakterium (Ward u. Green) 134. — Beteiligung d. Bacillus lactis aërogenes an d. freiwilligen Säuerung d. Milch (Leichmann) 134. 217. 264. — Ein Befund v. Typhusbacillen im Brunnenw. (Kübler u. Neufeld) 135. — Bakteriolog. Enzyme (Emmerich u. Löw) 135. — Reifungsprozefs d. Edamer Käses (Boekhout u. de Vries) 135. — Die bakterienfeindlichen Stoffe d. Leukocyten (Schattenfroh) 136. — Einw. d. elektrischen Stromes auf Bakterien (Thiele u. Wolf) 216. — Biologie d. Bacillus faecalis alkaligenes (Fischer) 217. — Schicksal pathogener Bakterien in d. beerdigten Leiche (Klein) 217. — Stopfen für Sterilisierzwecke (Müller) 240. — Pyocyanin (Boland) 265. — Spaltpilzgärungen (Emmerling) 346. — Nitrifikation d. organ. Stickstoffes (Omelianski) 347. — Veränderungen d. Roggens u. Weizens beim Schimmeln u. Auswachsen (Scherpe) 398. — Entwickelungsfähigkeit v. Typhusbacillen (Pfuhl) 447. Reduzierende Eigenschaft der Bakterien (Müller) 447. — Einwirkung des Typhusbacillus auf Milch (Smith) 448. — Mikroorganismen bei d. Salpeterbildung (Stutzer u. Hartleb) 448. — Mycodermaart u. ihr Einflufs auf Bier (Will) 449. 530. — Wesen d. Bakterien (Winkler) 530. 723. — Nitronitrosodüngerbakterien (Beddies) 531. — Isolierung der Nitrifikationsmikroben aus dem Erdboden (Omelianski) 531. — Antiseptische Wrkg. v. Salicylaldehyd u. Benzoësäureanhydrid (Salkowski) 674. — Formaldehyddesinfektion (Nowak) 674. — Versuche über Enzyme (Sacharoff) 723. — Anteil der Milchsäurebakterien an der Reifung der Käse (Weigmann) 724. — Magnesiagipsplatten als neues festes Substrat für Kultur der Nitrifikationsorganismen (Omeliansky) 725. — Erdbakterien (Kolkwitz) 917. — Gelatinekulturen im Brutschrank (Bliesener) 917. — Die oxydierenden Fermente d. Weins (Cornu) 1058. — Fruchtätherbildende Bakterien (Maassen) 1058. — Der Antikörper d. Labenzyms (Morgenroth) 1059. — Buttersäuregärung (Schattenfroh u. Grassberger) 1060. — Denitrifikationsbakterien und Zucker (Jensen) 1061. — Einfl. d. Laboratoriumsluft bei d. Züchtung v. Nitrobakterien (Rullmann) 1061. — Repräsentiert das Alinitbakterium eine selbständige Art? (Hartleb) 1061. — Borscht (Epstein) 1128. — Reifung v. zwei Arten Backsteinkäse (Laxa) 1128.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Einw. v. harten W. auf Metalle (Howe u. Morrison) 62. — Formaldehyddesinfektion (Brunn) 62. — Reinigung d. städtischen Abfallwässer vermittelst Kalk (Kohlmann) 317. 967. — Desinfektionsapparat von Lingner (Flick) 397. — Keimfreies Trinkwasser mittels Ozon (Weyl) 397. — Formaldehyddesinfektion (Pfuhl) 398. — Doppelte Sandfiltration für zentrale Wasserversorgung (Götze) 398. — Bakterien im Straſsenstaub (Mazuschita) 398. — Mitteil. aus d. Praxis. Gesundheitsgefährl. Unterkleid (Rössler) 485. — Abwasserbeseitigung (Nocht) 485. — Desinfektionskraft von Anytolpräparaten (Schwab) 486. — Desinfektion durch Dämpfe (Frank) 564. — Reinig. der städtischen Abfallwässer mit Kalk (Herzfeld) 564. 968. — Reinigung von städtischen Abwässern durch d. Ferozon-Polaritverfahren (Gebek) 725. Sterilisierung d. W. durch Zusatz v. Chlorkalk (Lode) 725. — Unterss. an d. Klärbeckenschlamm zu Frankfurt a. M. (Bechhold) 726. — Abfallgrubenanlage (Lehmann) 798. — Brunnenfilter (Terp) 798. — Giftigkeit der drei isomeren Kresole (Hammerl) 968. — Biochem. Reinigung d. Wässer (Tixier) 968. — Keimgehalt d. Grundw. (Pfuhl) 968. — Kohlensäureverunreinigung d. Luft in Zimmern durch Petroleumöfen (Babucke) 968. — Kinderspiel-Service (Gärtner) 969. — Darst. von Pastillen (Preyer) 981. — Die in Thomasschlackenmühlen beobachteten Gesundheitsschädigungen (Wutzdorf) 1031. — Vork. v. Tuberkelbacillen in der Margarine (Morgenroth) 1129. — Hygiene d. W. (Levy u. Bruns) 1129. — Desinfektionswrkg. d. Glykoformals (Schneider) 1129.

Wechselnde Zus. d. Butter (Van Rijn) 62. — Räucherfarbe für Wurstfarben (Juckenack u. Sendtner) 62. — Unters. d. Laben (Georgiadès) 63. — Mutase (Koch) 63. — Fälschung d. Cichorie (Ruffin) 218. — Spontane Milchgerinnung (Kozai) 218. — Bors. in Milchproben (Clayton) 219. — Gegen d. Verschlechterung d. Gewürze (Hanausek) 219. — Konservierung v. Eiern (Delavigne, Helmerich u. Klüglein) 240. — Darst. von Kunstbutter (Schmidt) 240. — Mais als Volksnahrung in Serbien (Zega u. Majstorovič) 317. — Zus. d. Braga (Istrati u. Proca) 317. — Zinkhaltige Äpfelschnitte (Brandl u. Scherpe) 400. — Konservierungsmittel für Fleisch (Polenske) 401. — Fälsch. in Deutschland Nahrungsmittelkontrolle (Dunbar und Farnsteiner) 486. — Best. d. Pentosane (Hehner und Skertchly) 486. — Z. Kennt. d. Kaffees (Warnier) 564. 969. — Zus. d. Milch (Richmond) 565. — Koaguliertes Gluten und N-haltige Bestandtheile d. Mehle (Balland) 566. — Tuberkelbacillen in d. Marktbutter(Korn) 567. — Ein aus Fleisch hergestelltes Eiweiſspräparat (Neumann) 969. — Champagner-Limonaden (Frehse) 969. — Zus. u. Nährwert einiger Früchte (Balland) 970. — Konservieren von Eiern (Reinhardt) 1007. — Konservieren v. Fleisch u. Fisch mit Salzen (Pettersson) 1031. — Ältere und neuere Konservierungsmittel (Kayser) 1031.

Fälschungen auf Malta (Zammit) 219. — Fälschungen in Holland (Thomas) 219. — Wurst-Färbemittel (Frühling) 319. — Fälschungen in Belgien 486. — Fälsch. der Nahrungsmittel in Belgien (de Caluwe) 487. — Fälschungen in Holland (Lam) 488. — Fälschungen in Frankreich 488. — Paraffin als Verfälschung von Oleomargarin (Geisler) 488. — Fälsch. des Cajeputöls (Vorderman) 970. — Fälschungen in der Schweiz (Ambühl) 970. — Fälschungen französischer Weine in Deutschland 970. — Fälschung von Weizenmehl 970. — Weinfabrikation d. Luxemburg (Loock) 971. — Verfälschung v. Schweineschmalz mit Baumwollsamenöl (Prager) 971.

VIII. Medizinische Chemie.

Oxybuttersäure u. ihre Beziehungen zum Coma diabeticum (Magnus-Levy) 63. — Theorie d. Alkoholnarkose (Meyer) 64. — Chem. Prozeſs der Gallensteinkrankheit beim Menschen (Thudichum) 65. — Theorie d. Alkoholnarkose (Baum) 65. — Fleischvergiftung (Glücksmann) 265. Toxinbildg. bei den Milzbrandbakterien (Conradi) 265. — Ausscheidung des Methylenblaus (Czyhlarz und Donath)

266. — Methylenblaufärbung d. Diabetikerblutes (Müller) 266. — Anilinfarbenrk. d. Blutes (Schneider) 266. — Ausscheidungsverhältnis d. Alloxurkörper bei Nephritis (Martin) 266. — Chemie maligner Geschwülste (Petry) 267. — Genese d. Eiweifskörper bei d. Albuminurin (Cloëtta) 267. — Giftige Wrkg. v. NaF (Baldwin) 449. — Best. der Ferrometerzahl im Gesamtblute und im Serum (Jolles) 449. — Zuckerbildung aus Fett (Rosenqvist) 450. — Ausscheidung u. Nachw. d. Glykurons. im Harn (Mayer) 450. — Ausscheidung von Mikroorganismen durch d. thätige Milchdrüse (Basch und Weleminsky) 451. — Die Rolle d. Leukocyten in löslicher arseniger Säure (Besredka) 451. — Giftigkeit d. Heroins (Diacetylmorphins (Harnack) 451. — Wirk. d. Chinin auf d. Malariaparasiten (Lomonaco und (Panichi) 624. — Spermatocelenflüssigkeit (Vertun) 624. — Konst. d. Toxine (Danysz) 625. — Konst. der Diphtheriegiftes (Madsen) 625. — Arzneimittelträger (Brunnengräber) 798. — Pankreascyste (Zdarek) 971. — Hydramniosfl. (Panzer) 972. — Acetonurie (Lüthje) 972. — Pfeilgift d. Wakamba (Brieger) 1130.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Darst. einer alkoholischen Lsg. v. Pfeffermünzöl (Ferraro) 531. — Arzneimittel (Neur) 531. 626. — Eigentümliche Zers. v. Kirschlorbeerw. (Van Itallie) 532. — Spiritus formicarum (Kühl) 532. — Verfälschung d. Scammoniums mit Bleiglanz und Stärke (Baucher) 532. — Spiritus Cochleariae (Gadamer) 532. — Jodvasogen (Rusting) 532. — Asterol (Hoffmann-La Roche u. Co.) 533. — Caseon (Bloch) 533. — Unters. von Medikamenten durch Veraschen (Doumerque) 625. — Jodhalt. Rettigsirup (Eury) 625. Fabrikation d. Glycerophosphate (Guédras) 626. — Strychninum nitricum natriosalicylicum (Conrady) 626. — Folia digitalis purp. (Bengschek) 626. — Wiederherstellung klebender Ölleinwand (Schneider u. Russwurm) 627. — Wiedergewinn. v. Quecksilber aus grauer Salbe (Russwurm) 627. — Zersetzlichkeit verdünnt. Kaliumnitritlsgg. (Russwurm) 627. — Validol (Vertun) 917. — Die wirksamen Bestandteile d. Goldlacks (Reeb) 917. — Bestandteile von Flores Kusso (Kondakow) 918. — Kussin oder Taeniin-Pavesi-Vée (Kondakow u. Schatz) 918. — Extractum Filicis aethereum 919. — Darst. v. blutstillendem Verbandmaterial (Teufel) 981. — Salbe aus Birkenblättern und Johanniskraut (Krause) 981. — Kaseon (Wintgen) 1130. — m-Kresol synth. Kalle (Reinhardt) 1131.

X. Agrikulturchemie.

Kalk, Kali u. Phosphors. im Boden von Hawaii (Maxwell) 65. — Schädliche Wrkgg. d. Meerw. auf d. Ackerboden (Swaving) 136. — Ursachen u. Bedeutung d. Salpeterzers. im Boden (Krüger u. Schneidewind) 489. — Alkaliboden in Montana (Traphagen u. Cobleigh) 627. — Humus im Boden (Wheeler, Sargent u. Hartwell) 1131.

Fledermausguano v. Cagliari (Paris) 65. — Wiborgphosphat (Nilson) 136. — Konservierung und relativer Wert d. Stalldüngerstickstoffes (Rogóyski) 533. — Stallmist u. Denitrifikation (Warington) 627. — Unters. über Alinit (Krüger u. Schneidewind) 628. — Methodik d. Düngungsverss. (Hanamann) 1132. — Unterss. über das Sanatol (Kornauth) 1132. — Analysen einiger Dungerden (Konrimsky) 1133. — Wert d. Kalkverbb. in phosphorsäurehaltigen Düngemitteln (Böttcher) 1133.

Wrkg. d. organ. Stickstoffs, spez. d. Stallmiststickstoffs bei d. Düngung (Pfeiffer, Franke, Lemmermann u. Schillbach) 66. — Nitraginimpfung (Frank) 66. — Wie läfst sich die Wrkg. d. Nitragins erhöhen? (Nobbe u. Hiltner) 67. — Düngungsverss. mit Kartoffeln (Sjollema) 68. — Best. d. S. in d. Pflanzen (Bogdanoff) 489. — Zucker als Mittel zur Fixierung d. Stickstoffs durch Pflanzen (Golding) 489. —

Herbstkulturen (Dehérain) 490. — Einfl. d. Kalidüngung auf d. Entwickelung d. Zuckerrübe (Stoklasa) 490. — Lipogenin (Kromer) 532. 589. — Einw. von Essigsäuredämpfen auf Pflanzen (Fassbender u. Grevittius) 535. — Nährstoffaufnahme d. Zuckerrübe (Wilfarth) 586. — Nematodenfrage (Hollrung) 587. — Lebensthätigkeit u. Ausbildung der Kartoffelpflanze (Wilms) 628. — Kombination v. kupferhalt. Fungiciden mit Seifenlaugen (Hollrung) 628. — Zus. der Maiskörner (Hopkins) 1134.

Entwickelungsbedingungen u. Zus. d. Senföle (Joergensen) 186. — Best. d. Melassegehaltes von Melassemischfutterstoffen (Neubauer) 137. — Lotus corniculatus (d'Ancona) 590. — Walnufskuchen (Fallot) 629.— Weizen (Frankforter u. Harding) 629. — Unterss. über flüchtige Senföle (Joergensen) 781. — Torfmelasse (Blasius) 1134.

Futterberechnung nach Energiewerten (Kellner) 137. — Umsatz u. Ansatz d. Aschenbestandteile, vornehmlich v. Kalk, Magnesia, Kali u. Phosphors., bei Milchkühen (Anger) 1134. — Fütterungsverss. mit Schweinen (Friis) 1135. — Fütterungsvers.mit Brauer-Schlempe an Milchkühe (Ramm u. Möller) 1135.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Zu. d. Turmalins (Penfield u. Foote) 490. — Natürl. u. künstl. Puzzolane (Giorgis u. Alvisi) 490.

Allgemeines.

Natürl. Färbungen d. Mineralien (Wöhler u. v. Kraatz-Koschlau) 68.

Krystallographie.

Trennung von rechts- und linksdrehenden Krystallen (Kreider) 782. — Therm. Deformation der Sulfate v. K, Ru u. Cs (Tutton) 788. — Symmetrie d. Krystalle (Beckenkamp) 1062.

Spezielle Mineralogie.

Löslichkeit gewisser natürl. Silikate (Steiger) 69. — Angriff der Silikate durch H_2S-Gas (Didier) 70. — Goldschmidtit (Hobbs) 70. — Phosphate (Joffre) 71. — Wasserreicher Glimmer v. New-Jersey (Clarke u. Darton) 71. — Powellitkrystalle aus Michigan (Palache) 71. — Miargyrit v. Zacatecas (Eakle) 72. — Neue Minerale aus Chile, ein neues Vork. v. Utahit u. ein neues Wismutcarbonat v. Schneeberg (Arzruni u. Thaddéeff) 72. — Künstl. Bildg. v. Kassiterit (Vogt) 73. — Mariposit (Hillebrand) 73. — Bauxit (Branner) 74. — Korund (Lewis) 74. — Canadische Mineralien (Hoffmann) 74. — Monazit (Ramsay und Zilliacus) 75. — Analcim und Augit (Hillebrand) 75. — Thaumasit (Bäckström) 75. — Die Platinlagerstätten am Ural (Saytzeff) 220. — Datolith (Fromme) 220. — Analysen einiger böhmischen Mineralien (Preis) 221. — Magnetitlager im Granit (Lacroix) 221. — Pseudoozokerit (Förtsch) 221. — Aufschliefsung d. Silikate durch Borsäureanhydrid (Jannasch u. Weber) 222. — Roscoelit (Hillebrand, Turner u. Clarke) 222. — Chem. Zus. d. Moldavite (v. John) 267. — Zinnführender Argyrodit aus Bolivia (Prior u. Spencer) 268. — Bildg. d. Manganosits u. Periklas v. Långban (Sjögren) 268. — Jadeïtit (Mrazac) 269. — Valeriit (Petren) 269. — Sphärostilbit (Prior) 270. — Parisit (Penfieldt u. Warren) 401. 1062. — Pseudomorphose v. Asbest nach Biotit (Uroschewitsch) 490. — Jod in Cuprit u. Malachit (Ochsenius) 567; (Autenrieth)567.—Magnet. Eigensch.d.Hämatits (Abt) 568. — Optische Struktur d. Granatkrystalle (v. Worobieff) 675. — Pseudomorphosen v. grünem Kalkthongranat (v. Jeremejeff) 675. — Pseudomorphose v. Mikroklin (v. Jeremejeff) 675. — Loranskit (Melnikow) 675. — Unbekanntes Cermineral vom Kaukasus (Tschernik) 676. — Pseudomorphosen v. Kupferglanz (v. Jeremejeff) 676. — Auerbachit (Jeremejeff) 676. — Pseudomorphosen v. Aragonit (v. Jeremejeff) 677. — Veränderlichkeit d. Krystallform d. Chlornatriums (Orloff) 677. — Thallium im Markasit aus Galmeigruben (Antipoff) 677. — Argon- u. Heliumgehalt in Cermineralien (Tschernik) 677. — Analcim v. Baku (Glinka) 678. — Beresowit (Samoilow) 678. — Mineralien aus Mähren (Kovář) 679. — Aluminiumphosphat v. Gross-Tresny (Kovář) 679. — Titaneisen v. d. Stepanowka (Kovář) 680. — Ein neues Berthieritvorkommen in Böhmen (Hofmann) 680. — Färbende Bestand-

teile d. Amethysten, Citrins u. gebrannten Amethysts (Nabl) 783. — Verbreitung d. Vanadin in Gesteinen (Vogt) 783. — Die Umwandlung d. Boracits begleitende Volumänderung (Meyerhoffer) 784. — Smithsonit v. Arkansas (Miller jr.) 784. — Schmirgel v. Virginia (Miller jr.) 784. — Mineralien v. Rosas (Riva) 785. — Boranskit (Nikolajew) 785. — Einflufs der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonats (Vater) 785. — Trögerit und künstliche Uranospinit (Goldschmidt) 785. — Anorthit v. Vesuv (Viola) 785. — Mineralog. Notizen (Miers) 786. — Konstatierung d. optischen Anomalien in Plagioklasen (v. Fedorow) 786. — Zus. d. natürl. Arsenate und Phosphate (Hartley) 787. — Konst. d. Turmalins (Clarke) 787. — Orthoklaskrystalle (Iwasaki) 788. — Trennung d. Al aus geschmolzenem Magma u. Bildg. v. Korund (Pratt) 809. — Albertitähnlicher Asphalt (Taff) 809. Pektolith, Pyrophyllit, Galmei u. Analcim (Clarke u. Steiger) 840. — Der Trapp v. Rocky Hill (Phillips) 842. — Melonit, Coloradoit, Petzit, Hessit (Hillebrand) 842. — Leverrierit (Termier) 843. — Zeolithe (Friedel) 843. — Epidot u. Granat von Idaho (Palache) 843. — Phosphatlager in Japan (Tsuneto) 919. — Eine neue radio-aktive Substanz (Debierne) 1003. — Hardystonit (Wolff) 1062. — Aluminiumhydrosilikate u. Thone (Glinka) 1063. — Ein alpines Vork. v. Chrosoberyll (Brugnatelli) 1064. — Neue Mineralien aus der Zinkminen von Franklin (Penfield u. Warren) 1136. — Andesite (Gregory) 1137.

Geologische Chemie.

Natriumbicarbonat auf d. Vesuvlaven von 1895 (Matteucci) 491. — Jod und Brom unter den Fumarolenprodd. der Vesuveruption v. 1895 (Matteucci) 491. — — Selen in d. Fumarolenprodd. d. Vesuveruption v. 3. Juli 1895 (Matteucci u. Giustiniani) 491. — Salzsublimationen der letzten Vesuveruption (Franco) 491.

Gesteine.

Bildungsverhältnisse d. oceanischen Salzablagerungen insbesondere d. Stafsfurter Salzlagers (Van't Hoff u. Meyerhoffer) 76. 1003. — Bildungsverhältnisse d. oceanischen Salzablagerungen insbesondere d. Stafsfurter Salzlagers (Van't Hoff u. Dawson) 401. — Diamanten aus Südafrika (Bonney) 591. — Jadeïtgesteine aus Birma (Krenner) 680. — Goldhaltige Kobaltgänge in Transvaal (Oemichen) 788. — Gesteine v. d. Battak-Hochfläche (Milch) 789. — Moorerde v. Bad Pyrmont (Kreusler) 789. — Sandsteine von Augusta (Miller jr.) 789. — Experimentelle Petrographie (Bauer) 844. — Italienische vulkanische Gesteine (Washington) 845.

Organogene.

Fabrikation v. Asphalt aus tierischen und pflanzlichen Materialien (Day) 223. — Zus. d. Naphta v. Grosnaja (Charitschkow) 920. — Die in Steinkohlen eingeschlossenen Gase (Broockmann) 1064. — Die cyklischen Polymethylene des Erdöls (Wischin) 1064. — Das Wachs d. Bacillariaceen (Kr7mer u. Spilker) 1138.

Wässer.

Mineralw. v. Arva-Polhora (Kalmann und Gläser) 76. — Fluor in Mineralwässern (Lepierre) 77. 846. — Mineralw. von Croisat (Parmentier) 223. — Fluorhaltige Mineralw. (Parmentier) 223. — Jod im Meerw. u. in d. süfsen Wässern (Gautier) 224. — Jodgehalt d. Mineralwässer von Royat (Duboin) 224. — Schwefel und Pyrit als Absatz v. Karlsbader Thermalw. (Knett) 270. — Schwefeltherme von Deutsch-Altenburg (Ludwig u. Panzer) 402. — W. aus d. Stanislawaquelle (von Duning-Wasowicz u. Horowitz) 491. — Heilquellen von Lutraki (Griechenl.) (Dambergis) 568. — Wasser d. Salzsee Urmi (Günther und Manley) 568. — Wasser v. Monsummano (Albertoni und Coronedi) 591. — Therapeutischer Wert d. hämostatischen W. v. Pagliari, bezw. seiner chem. Zus. (Griggi) 592. — Veränderungen d. Meerw. (Gautier) 680. — Analysen d. W. v. Bagnoli (Nasini u. Salvadori) 846. — Das Fluors in spanischen u. portugiesischen Mineralwässern (Ferreira da Silva u. d'Aguiar) 1139.

Meteorite.

Ein im Gouvernement Minsk gefallener Meteorit (Melnikow) 270. — Meteoreisenstudien (Cohen) 271. 591. — Meteoreisen v. Quesa (Cohen) 402. — Analyse der Meteoriten v. Zavid (Hödlmoser) 492. — Neues Meteoreisen vom Tombigbee-River (Foote) 789. — Meteorit von Murphy (Ward) 810.

XII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Anwendung der Absorption zu analytischen Trennungen (Goppelsroeder) 138. — Methoden, welche zwischen d. belgischen und niederländischen Versuchsstationen vereinbart sind (Holleman) 138. — Best. d. Erstarrungstemperatur (Shukoff) 224. — Wägungen in Glasgefäfsen (Büttner) 568. — Best. d. Schmelzpunkts d. Fette (Jean) 973.

Apparate.

App. f. H_2S-Fällungen (Meade) 138. — Anw. d. Zentrifuge zum Sammeln d. Niederschläge (Meillère) 138. — Neuerungen an Laboratoriumsgerätschaften (Gawalowski) 139. — Geaichte Saccharimeter (Claassen) 139. — Messung d. Trübung v. Wässern (Mason) 348. — Aichungsfähiger Polarisationsapp. mit d. Skala auf d. Quarzkeil (Bruhns) 403. — App. z. Best. d. Schmelzp. von Fetten (Chercheffsky) 452. — Kaliapparat 452. — App. z. Best. d. Trockensubst. u. d. Fettgehalt d. Milch (Sonn) 493.

Reagenzien.

Calciumcarbid als Reduktionsmittel b. d. Analyse (Tarugi) 537.

Optische Analyse.

Skaleneinrichtung an Polarisationsinstrumenten (Neumann) 952*.

Elementaranalyse.

Anw. v. komprimierten Sauerstoff in d. Elementaranalyse u. v. Natronkalk zur Best. d. Kohlens. (Benedict u. Tower) 139. — Best. v. Kohlenoxyd, Methan u. Wasserstoff durch Verbrennung (Dennis u. Hopkins) 139. — Reinigungsapp. für den bei Verbrennungen benutzten Luft- u. Sauerstoffstrom (Bolm) 272. — Best. v. C und H in N-haltigen organ. Subst. (Tower) 452. — Best. d. N in organ. Subst. (Budde u. Schou) 492.

Gasanalyse.

Best. anorg. u. organ. Säuren (Ulsch) 537. Einw. v. Weins. u. Citronens. auf metall. Eisen (Ulsch) 538.

Wasseranalyse.

Wasseranalyse (Bailey u. Johnston) 224. — Vorläufige Verss. zum Nachw. seltener Erden in Mineralwässern (Garrigou) 319. Best. d. Alkalien in Brunnenw. (Bohlig) 790.

Elektrolyse.

Fällung v. Cu durch Zink (Shengle und Smith) 885. — Elektrolytische Best. u. Trennungen (Kollok) 885.

Mafsanalyse.

Stabilität v. Oxalsäurelsgg. (Jorissen) 139. — Indikatoren für d. Alkalimetrie (Glaser) 272. — Ferrocyankalium als Urmafs für die mafsanalytische Eisenbest. (Schroeder) 272.

Mikroskopische Analyse.

Mikrochemie krystallisierter Hämatinverbb. (Strzyżowski) 140. 225. — Anw. von Pflanzenfarbst. in d. mikrosk. Färbungstechnik (Claudius) 538. — Ein neuer Objektträger (Hebebrand) 790. — Mikroskopische Analyse (Pozzi-Escot) 973.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloide.

Anw. v. Hyposulfit zur Mafsanalyse (Gerland) 140. — Best. d. Sauerstoffs im W. (Mutschler) 225; (Zetsche) 727.

Der Schwefel in organ. Verbb. (Berthelot) 140. — Best. d. S u. d. Kupfersulfats in den Gemengen zur Bekämpfung d. Reblaus (Scarlata) 140. — Best der Schwefels (Meineke) 140. 494. — Best. d. Schwefels. bei Ggw. v. Eisen (Küster u. Thiel) 226. — Best. d. Schwefel in Petroleum (Friedländer) 406. 629. — Best. v. S in Naphta (Lidoff) 493. — Best. d. S in Roheisen (Thill) 493. — Best. v. Schwefels. bei Gegenw. v. Eisen (Lunge) 593. — Best. d. Schwefels in Asphalt (Peckham) 630. — Wertbest. d. Persulfate (Mondolfo) 630. — Best. d. tellurigen Säure in Gegenw. v. Halogensalzen (Gooch und Peters) 790. 885. — Die brauchbaren Methoden zur Best. d. Schwefels (Herting) 885. — Mafsanalytische Best. d. Schwefels. (Litterscheid u. Feist) 973. — Best. d. S in Roheisen (Moore) 1139.

Best. v. Spuren v. Chlor neben vollem Brom (Baubigny) 141. — Trennung u. Best. v. Chlor, Brom u. Jod in Halogensalzen (Meyer) 226. — Best. v. Cl, Br u. J in Gemengen (Bougault) 348. — Best. d. HCl (Siringo) 538. — Quantit. elektrolyt. Trennungsmeth. d. Halogene (Specketer) 630.

Abscheidung u. Best. v. Spuren v. Brom (Baubigny) 141.
Nachw. v. Jod in d. Luft (Gautier) 141. — Nachw. und Best. geringer Mengen Jod in organ. Substanzen (Bourcet) 227. — Jodbest. im Harn u. Resorption von Jodolen einer Jodoleiweifsverb. (Rösel) 681.
Nachw. v. Fluor im Wein (Paris) 593.
Best. d. Ammoniaks, d. Salpeter- u. salpetrigen Säure in d. natürl. Wässern (Winkler) 142. 320. — Best. v. Salpeters. (Pool) 227. — Best. d. Salpers. in W. (Russwurm) 593. — Gasanalytische Best. d. Stickoxyds (v. Knorre u. Arndt) 681. Steigerung d. Empfindlichkeit d. Salpetersäurerk. (Cimmino) 791. — Salpetersäurebest. im W. (Hönig) 1032.
Best. d. Gesamtphosphors. in d. Thomasschlacken (Aschman) 142. — Best. des Phosphorwasserstoffs in Gasgemengen (Joannis) 142. — Best. d. Phosphorwassserstoffs in Gasgemengen (Riban) 227. — Best. v. Phosphor nach Reed (Gerhardt) 227. — Best. d. citronensäurelösl. Phosphors. (Maercker) 538. — Nachw. u. Best. d. freien P in Ölen u. Fetten (Louïse) 595. — Bewertung d. Thomasschlackenmehles (Dafert) 727. — Thomasschlacke (Herzfelder) 727. — Doppelphosphate v. Ammonium mit Be, Zn u. Cd (Austin) 791. 1032. — Nachw. v. Fälschungen der Knochensuperphosphate (Lasne) 973. — Best. der in zweiprozentiger Citronens. löslichen Phosphors. (Herzfeld) 1139.
Best. v. As in Erzen (Bennett jr.) 142. — Best. v. As in Parisergrün (Smith) 631. Nachw. v. Arsen auf biolog. Wege (Scholtz 1032.
Qualitative Trennung d. Antimons v. Zinn (Bornemann) 403. — Best. d. Sb in Erzen (Brown jr.) 631.
Eine Schnell-Eggerts-Methode (Spüller) 143. — Best. d. gebundenen Kohlens. bez. d. in d. Ackererde enthaltenen kohlensauren Kalks (Baumert u. Holdefleiss) 143. — Best. d. kohlensauren Kalks in Mergeln u. Ackererden (Meyer) 143. — Best. d. Kohlens. i. Ätzkalk etc. (Schenke) 494. — Best. d. gebundenen Kohlens., bezw. d. in d. Ackererde enthaltenen kohlensauren Kalks (Schütte) 682. — Best. d. C im Eisen ohne Verbrennungsapp. (Dougherty) 846. — Best. d. CO_2 in ammoniakalischen Wässern (Chevalet) 847. — Best. d. gebundenen Kohlens. (Woy) 847.
Best. d. Ferrocyans in gebrauchten Gasreinigungsmassen (Richelmann) 144.
Nachw. v. Bors. (Lenher u. Wells) 144. — Best. v. Bors. (Blyth) 403. — Best. der Bors. (Jones) 791. — Best. d. Bors. im Turmalin (Sargent) 886.
Analyse d. Siliciums. (Bornträger) 494.
Mafsanalytische Best. d. H_2O_2 (Deroide) 847.

Metalle.

Veraschung pflanzlicher u. tierischer Stoffe (Shuttlerworth) 144. — Trenn. d. Metallsulfide durch HCl (Moyer) 568. — Elektrolytische Metallfällung (Winkler) 682. — Gesteinsanalyse (Wülfing) 683.
Analyse d. Felsen (Bonjean) 452. — Best. d. Kaliums als Kaliiumplatinchlorid (Bolm) 495.
Best. v. Kalk und Magnesium in Aschen (Haywood) 348. — Best. d. kohlensauren Kalks in Mergeln (Noll) 683.
Trennung v. Ba, Sr u. Ca aus ihren gemischten Sulfaten (Morgan) 848. — Trennung v. Barium, Strontium und Calcium (Küster) 974.
Mafsanalytische Best. v. Mg (Meade) 631. Zus. d. Ammoniummagnesiumphosphats d. Analyse (Gooch u. Austin) 974; (Neubauer) 974.
Best. d. Al neben Fe, Mn, Ca und Mg (Hess u. Campbell) 631. — Vorbereitende Unters. v. Thonen (Cronquist) 974.
Quantitative Trennung d. Cers (Wyrouboff u. Verneuil) 145.
Titration d. Eisens in salzsaurer Lsg. (Pellet) 227. — Verflüchtigung d. Eisenchloride bei Analyse u. Trennung d. Oxyde von Eisen u. Aluminium (Gooch u. Havens) 228. — Best. d. Eisens durch Reduktion u. Titration mit Jod (Norton jr.) 320. 594. — Reduktionsapp. (Shimer) 632. — Trennung d. Fe vom Cr, Zr u. Be (Havens u. Way) 792. — Best. d. Eisens in organ. Substanzen (Röhmann und Steinitz) 792.
Elektrolytische Best. d. Zn neben Mn (Riederer) 632. — Mafsanalytische Best. d. Zinks (Pouget) 349.
Mafsanalytische Best. d. Mangans (Reichard) 886.
Einfl. v. Ammoniumsalzen auf d. Fällung v. Ni (Marshall) 569. — Best. d. Nickels im Nickelstahl (Sargent) 886.
Mafsanalytische Best. d. Quecksilbers (Feit) 145.
Best. d. Silbers auf versilbertem Kupfer (Girard) 975.
Kupfer-Kadmiumtrennung (Bornemann) 403.
Lösuug v. Cu in einer alkal. Gelatinefl. (Lidow) 471.
Unters. d. Goldes (Witter) 273. — Quantitative Best. d. Goldes u. seine Trennung v. Platin u. Iridium (Vanino u. Seemann) 320. — Scheidung von platinhalt. Gold (Přiwoznik) 539. — Jodometrische Best. d. Goldes (Gooch u. Morley) 847. 1033.

Analyse organischer Verbindungen.

Allgemeines.

Anwendbarkeit d. Kjeldahl'schen Methode d. Zerstörung organ. Substanzen (Gras u. Gintl jr.) 145. — Übelstände d. Anw. d. Bleisubacetats zur Klärung zuckerhaltiger Fll. (Pellet) 453.

Reagenzien.

Ein sehr empfindliches Reagens auf Caffeïn (Archetti 453. — Aufbewahrung v. Hübl's Reagens (Bolling) 728. — Wasserstoffsuperoxyd als ein Reagens für Salicyls. (Ridenour) 848.

Reaktionen.

Identitätsrkk. für Salophen und Heroin (Goldmann) 145. — Die Baudouin'sche Rk. (Kerp) 228. — Neue Rkk. d. Indolbasen u. Eiweifskörper (Gnezda) 320. — Farbenrkk. d. Sesamöls (Bellier) 453. — Die Becchi'sche Rk. z. Prüf. auf Baumwollsamenöl (Soltsien) 539. — Farbenreaktion d. Weins. (Wolff) 569. — Farbenreaktion d. Benzidins u. Tolidins 569. — Die Diazork. v. Ehrlich (Lamanna) 793. — Die Bishop'sche Sesamöl-Rk. (Kreis) 887.

Prüfung auf Reinheit.

Cocaïnprüfung (Merck) 146. — Prüfung d. Stypticins (Freund) 273. — Ammoniakprobe des Cocaïnum hydrochloricum (Boehringer und Sne.) 321. — Best des zu Milch gesetzten W. (Woodmann) 349. — Cacaobutter (Lewkowitsch) 349. — Analyse d. Bienenwachses (Funaro) 404. Nachw. v. Cocaïn (Schaefer) 404. — Ingwer (Buchwald) 404. — Unters. von Butter und Fetten (Indemans) 495. — Mehlunters. (Hockauf) 539. — Beurteilung v. Cognac (Lenz) 539. — Kryoskopie d. Butter u. Margarine (Pouret) 540. — Weine, welche gleichz. Tannin und Eisenoxydul enth. (Bellier) 569. — Unters. v. Handelsmehl (Kraemer) 570. — Fälsch. v. Sandarakharz und Perubalsam (Dieterich) 570. — Irrtum bei d. Analyse v. eiweifshalt. Harn (Deroide u. Oui) 570. — Prüf. v. Terpentinöl auf einen Mineralölzusatz (Schreiber und Zetzsche) 594. — Prüf. v. Storax (Evers) 594. — Cocaïnprüfung (Zimmer u. Co.) 632. — Die offizielle Probe auf Chloralhydrat (Sargeant) 848; (Alcock u. Thomas) 848. — Einw. v. Natron auf Methylacetat (Cuniasse) 975. — Phenylhydrazin-Zuckerprobe (Neumann) 1033.

Nachweis.

Neue Rk. zum Nachw. d. Acetessigs. im Harn (Arnold) 146. — Nachw. v. Urochlorals. im Harn nach d. Gebrauch v. Chloralhydrat (Vitali) 147. — Die Rk. v. Becchi (Van Engelen) 147. — Neue Rkk. zum Nachw. v. Aldehyden in Alkoholen (Istrati) 149. — Nachw. v. Mutterkorn im Mehl (Musset) 149. — Nachw. d. Morphins u. seiner Derivv. (Kobert) 149. — Vervollkommnung d. Verfahrens v. Trillat zum Nachw. d. Methylalkohols (Wolff) 229. — Nachw. v. Saccharin in Bier etc. (Rössing) 274. — Nachw. von Eigelb in Margarine (Mecke) 321. — Die Welmans'sche Rk. zum Nachw. pflanzlicher Öle (Soltsien) 321. — Nachw. v. Holzpulver im Mehl (Le Roy) 452. Nachw. v. Formaldehyd i. d. Milch (Leys) 540. — Fruchtsäfte (Spaeth) 571. — Nachw. u. Vork. d. Glykokolls (Spiro) 571. — Nachw. d. Glutamins. (Kutscher) 571. — Rkk. auf Pentosen (Blumenthal) 632. — Nachw. d. Nucleo-Albumin in Harn (Garnier u. Michel) 633. — Neues Reagens auf Alkaloide (Mecke) 683. — Nachw. d. Albumosen (von Aldor) 728. — Nachw. von Sesamöl (Bömer) 729. — Grenze der Nachweisbarkeit von Malzsurrogaten im Bier (Prior) 729. — Gefälschte Himbeersäfte (Spaeth) 730. — Nachweis von Neutralisationsmitteln im Biere (Spaeth) 730. — Gefälschter Gries (Spaeth) 730. — Gefärbte Erbsen (Spaeth) 730. — Nachw. v. Aldehyd im Äther (Blaser) 848. — Die Chromsäureprobe des Cocaïns (Schaefer) 887. — Nachw. v. Aceton im Harn (Oppenheimer) 888. — Nachw. v. Kohlenoxydblut (Wachholz) 889; (Ipsen) 889. — Nachw. alkalischer Chromate in d. Milch (Leys) 975. — Bereitung ammoniakalischer Curpolsg. mit Hydroxylamin (Ilosvay v. Nagy-Ilosva) 975. — Nachw. u. Best. d. Kakodylate (Imbert u. Astruc) 1033.

Quantitative Bestimmungen.

Jodzahl des käuflichen Talges (Smetham) 150. — Analyse v. kondensierter Milch (Hyde) 150. — Analyse des Weinsteins u. d. Weinhefen (Soldaini) 150. — Glyceringehalt im rohen Glycerin (Smetham) 150. — Äther-, Aldehyd- u. Esterzahlen in der Harzanalyse (Dieterich) 151. — Zus. d. Kolophoniums (Henriques) 151. — Die flüchtigen u. d. unlöslichen Fettss. der Butter (Juckenack) 152. — Aräometrische Fettbestimmungsmethode in d. Milch (Timpe) 153. — Best. der Stärke in Hefe (Bruylants u. Druyts) 154. — Best. d. unlöslichen Fettss. in d. Butter (Mainsbrecq) 154. — Mafsanalytische Best. d. Anilins in Lsg. (François) 154. — Best. der Essigs. in den essigsauren Salzen d. Handels (Haberland) 155. —

Best. d. Zuckers (Meillère u. Chapelle) 155. — Benutzung d. Alkaloidsuperjodide zur Best. d. Alkaloide (Scholtz) 156. — Best. d. Alkaloide mittels Jodlsg. (Kippenberger) 156. 274. — Best. d. Hydrastins im Extractum Hydrastis fluidum (Rusting) 156. — Titration von Oxals. durch Kaliumpermanganat (Gooch und Peters) 224. 595. — Mögliche Fehlerquelle bei d. Anw. d. Leffmann-Beammethode zur Best. d. Fettes in d. Milch (Richmond und O'Shaughnessy) 230. — Milchanalyse (de Koningh) 230. — Best. d. reduzierenden Substanzen im Harne nach dem Verf. v. Zdenek Peska (Gregor) 231. — Prüfung v. Opium (Gordin u. Prescott) 231. 457. — Wertbest. des Saccharins (Reid) 231. — Quantitative Best. der reduzierenden Substanzen im Harne (Gregor) 231. — Best. des Harnindicans (Bouma) 274. — Best. d. Alkaloide mittels titrierter Jodlsg. (Scholtz) 274. — Neue exakte Methode, den Fettgehalt d. Milch zu bestimmen (Bonnema) 322. — Best. d. Phenols (Riegler) 322. — Die hohen Jodzahlen d. amerikanischen Schweinefettes (Kohlmann) 323. — Best. d. Santonins (Katz) 323. — Cornutinbest. (Musset) 323. — Calciumcitrat u. seine Analyse (Soldaini u. Bertè) 350. 540. — Analyse d. käuflichen Phenole (Schryver) 350. — Einfl. d. Temperatur auf d. spez. Drehung des Rohrzuckers (Wiley) 405. — Jodometrische Zuckerbest. mittels Fehling'scher Lösung (Schoorl) 405. — Maſsanalytische Best. d. Anilins durch Brom (Denigès) 406. — Acidimetrische Best. der Alkaloide (Falières) 406. — Best. des Formaldehydgehaltes d. Luft (Wintgen) 454. — Änderungen d. Lehmann'schen Methode zur Best. v. Zucker im Urin (Barth) 455. — Best. d. äther. Öles im Zimmtw. (Duyk) 455. — Erwiderung gegen Wintgen (Peerenboom) 455. — Best. d. Hydrazine (Rimini) 455. — Jodzahl d. Fettes. (Zega u. Majstorović) 455. — Best. d. Fettes in d. Milch (Richmond u. Rosier) 456. — Best. des Morphiums im Opium (Montemartini u. Trasciatti) 456. — Lösungsvermögen d. Pepsins (Effront) 457. — Senföl u. Senfspiritus (Gadamer) 457. — Wertbemessung v. Linsen (Süss) 457. — Best. der Albumosen u. Peptone (Effront) 457. — Theoretische Bemerkungen bei d. Best. d. Alkaloide (Van der Wielen) 495. 595. — Analyse d. menschl. Urins (Camerer) 495. - Harzuntersuchungsmethoden (Dieterich) 541. 542. — Harz v. Convolvulus althaeoides (Georgiadès) 543. - Best. der Harnalbuminoide (Denigès) 543. — Best. v. Alkohol u. Äther in Ggw. von Petroleumäther (Richmond) 572. — Best. d. Glykogens (Pflüger u. Nerking) 572. — Best. v. Zucker in Most und Wein (Pellet) 573. — Best. d. Mannose (Bourquelot und Hérissey) 573. — Best. des Fettgehaltes d. Milch (Windisch) 573. — Harnstoffbest. im Harn (Salaskin und Zaleski) 573. — Best. des Glykogens (Pflüger) 573. — Best. von Zucker im Harn (Pellet) 574. — Best. d. Invertzuckers neben Rohrzucker (Jessen-Hansen) 574. — Best. v. Formaldehyd (Blank u. Finkenbeiner) 686. — Alkaloidbestimmungsmethoden (Linde) 686. — Gewichtsanalytische Zuckerbest. (Bolm) 686. — Best. d. Fuselgehaltes alkoholischer Fll. (Beckmann und Brüggemann) 731. — Harnanalyse (Přibram u. Gregor) 793. — Honiganalysen (Hoitsema) 794. — Best. der Trockensubstanz im Glycerin (Benz) 794. — Best. der Bernsteins. in gegorenen Fll. (Laborde u. Moreau) 794. — Best. von Chloralhydrat u. Morphin (Russwurm) 794. — Alkaloidbest. in Cordex Granati (Ewers) 795. — Butteranalyse (Gadd) 848. — Verh. d. Phenols u. d. isomeren Kresole gg. Brom (Ditz u. Cedivoda) 849. — Analyse v. Messiner Essenzen (Soldaini u. Bertè) 849. — Best. der Eiweiſsstoffe im Blutserum (Patein) 850. — Jodzahl der Eiweiſskörper (Blum) 850. — Rasche Best. d. Stärke (Crispo) 851. — Best. d. Stärke in d. Hefe (Crispo) 852. — Best. d. Verdauungsprodd. d. Pepsins (Effront) 889. — Alkaloidproben (Gordin u. Prescott) 890. — Anw. v. Chloralhydrat bei Alkaloidbest. (Schaer) 975. — Rasche Best. d. Zuckers in Fettsubstanzen (Possetto) 977. — Milchunters. (Timpe) 977. — Indigoanalyse (Clauser) 978. — Best. d. pentosanfreien Rohfaser (Kellner, Hering u. Zahn) 1033. — Gewichtsanalytische Best. d. reduzierenden Zucker (Chapelle) 1034. — Bromaufnahme der Phenole (Vaubel) 1034. — Vereinbarungen zur Unters. v. Nahrungs- u. Genuſsmitteln 1034. — Nachw. u. Best. v. Formaldehyd (Clowes und Tollens) 1035. — Einfache alkalimetrische Methode für Alkaloide (Gordin) 1035. — Cellulosebest. im Kote (Mann) 1139. — Best. von gasförmigem Chloroform in Gemischen mit Luft (Harcourt) 1140.

Technische Analyse.

Analyse von Dynamit und Sprenggelatine (Smith) 156. — Analyse d. Leimes u. d. Leders (Fahrion) 157. — Unters. der Mineralöle u. d. Ceresins für d. zollamtliche Abfertigung (Holde) 275. 634. — Säurebest. in sauren Gerbebrühen (Paessler u. Spanjer) 407. — Technische Analyse u. Weichmachen d. Kieselw. (Gior-

gis u. Feliciani) 458. — Best. d. Schwefels in fossilen Kohlen (Antony u. Lucchesi) 458. — Verbrennung v. Kohlenstoff im Platintiegel (Shimer) 458. — Analyse d. Bronzen (Fomin) 495. — Analyse von Alaunbädern (Jean) 574. — Feststellung d. Temperatur, bei d. Ceresin u. Paraffin ihren Aggregatzustand ändern (Finkener) 633. — Analyt. Unters. von Kautschukwaren (Henriques) 634. — Analyse des Leders (Palmer u. Willenz) 852. — Best. d. Flamm- u. Zündpunktes v. Schmierölen (Kissling) 890. — Best. d. Benzoldampfes im Leuchtgas (Pfeiffer) 976. — Analyse v. Kakaobutter (Ruffin) 977. — Seifenanalyse (Shukoff u. Nogin) 1140.

XIII. Technische Chemie.

Allgemeines.

Zur Benzinersatzfrage (Ganswindt) 232. — Übertragen v. Abziehbildern (Grofsheim) 1007*.

Apparate.

Kondensator für Destillierblasen (Honsig u. Fleischer) 78*. — Lüftungseinrichtung (Dankworth) 78*. — Trockenmaschine (Pieper) 78*. — Rührwerk für Tellertrockner (Zschocke) 78*. — Vakuumdestillierapparat (Stütz) 78*. — Kühlwand mit Einsatz (v. d. Poppenburg) 78*. — Trockenvorrichtung (Kraus) 78*; (Fischer) 463*; (The Nitrogen Processing Company) 463*; (May) 952*; (Ziegler) 952*; (Bremer) 979*; (Sturm) 1039*; (Büker) 1039*; (Edison) 1039*. — Trockentrommel (Kommanditgesellsch. für Maschinenbau etc.) 78*. — Krystalleisdarst. (Boes) 78*. — Trockenapp. (Pawling u. Harnischfeger) 78*. — Rotierende Trockentrommel (Wing) 463*. — Zentrifugaltrockenvorrichtung (Simon) 463*. — App. zum Filtrieren (Diehl) 463*. — Mischvorrichtung (Kost und Geifsler) 463*. — Aldehydlampe (Fournier) 463*. — Verf. zum Erhitzen von Substanzen (Borchers) 463*. — Beschickung v. Trockenapparaten (Maschinenfabrik Buckau) 463*. — Desinfektionsapp. (La Faye) 463*. — Gegenstromvorwärmer (Mattick) 464*. — Kühlkörper (Dames) 464*. — Linde's Gegenstromapp. u. Verss. mit flüssiger Luft (Müller) 543. — Kälteerzeugung durch Verdunsten (Brunn) 551*. — Vorrichtung zur Erzeugung v. Eis (Zehra) 551*. — Vorrichtung zur Bestimmung d. Temperatur in Heizkanälen (Arndt) 551*. — Vorrichtung zur Entnahme von Durchschnittsproben aus Gasgemischen (Arndt) 551*. — Vorrichtung zum Trocknen schlammiger oder zähflüssiger Massen (Martini) 551*. — Trocken-, Wasch- u. Kondensationsturm (Walter) 551*. — Eisbehälter (Struck) 551*. — Absetzzentrifuge (Kossel) 735*. — Pipette (Weifsgerber) 735*. — Reinigungsvorrichtung für Prelldrähte (Blezinger) 735*. — Füllung für Abdampf- u. Kondensationstürme (Fabrik feuerfester u. säurefester Prodd.) 735*. — Speise- u. Transportvorrichtung für körnige und pulverförmige Stoffe (Kaempff) 735*. — Trommeltrockenvorrichtung (Wirth u. Co.) 736*. — Röhrentrockner (Schulz) 736*. — Zellentrommel für Trockenapparate (Möller und Pfeiffer) 736*. — Trockenkammer (Pich) 952*. — App. zur Absorption gasförmiger Körper durch flüss. (The Baker und Adamson Chem. Co.) 952*. — Verf., Fll. u. Gase in Wechselwirkung treten zu lassen (Theisen) 952*. — Tellertrockner (Laackmann) 979*. — Auslaugen von Ndd. in Filterpressen (Zahn) 979*. — Schnitzeltrockenvorrichtungen (Bergreen) 979*. — Schnitzelpresse (Keil) 980*. — Filter (Claafsen u. Co.) 980*; (Kern) 1039*. — Sättigen v. Fll. mit Gasen (Mendelson) 1006*. — Aufspeicherung v. unter Druck stehenden Gasen u. Fll. (Bourseau) 1006*. — Absperrvorrichtung für Filter (Fabrik technischer App., Stockheim) 1007*. — Flaschenverschlufs für Sterilisierungszwecke (Schäfer) 1007*. — Platinapp. zur Aschebest. (Heraeus) 1039*. — Darstellung von Filterelementen (Herzog) 1039*. — Destillationsapparat für Säuren u. dgl. (The Baker u. Adamson Chem. Co.) 1039*. — Der Linde'sche Laboratoriumsapp. zur Verflüssigung von Luft (Gesellschaft für Linde's Eismaschinen) 1065. — Schneiden u. Pressen v. Seife (Weber u. Seeländer) 1075*.

Bergbau.

Sichten körniger Stoffe in Zylindersieben (Winkler) 811*. — Bewetterung v Grubenbauen (Tübben) 811*. — Sichtmaschine mit kreisendem Flügelwerk (Dietz) 812*. — Stromsetzmaschine (Lockhart u.

The Autom. Gem u. Gold etc.) 812*. — Auswerfvorrichtung an Kieswasch- und Sortiermaschinen (Martini) 812*. — Lockerungsvorrichtung für Kohlentürme (Waldthausen) 812*.

Elektrochemie.

Darst. v. Kohlen für elektrische Zwecke (Chem. Thermoindustrie) 79*. — Elektrischer Schmelzofen (Patten) 79*; (Wilson, Muma, Unger, Schneckloth, Brosius und Kuchel) 981*. — Elektrischer Ofen (Volta Soc. anonyme Suisse etc.) 79; (Soc. des carbures métalliques) 79*; (Sébillot) 981*. — Verfahren zum reduzierenden Schmelzen (Siemens u. Halske) 79*. — Erhitzen v. Metallen zwecks Bearbeitung u. Reinigung ders. (Deifsler) 79*. — Sammlerelektroden (Helmes) 79*; (Mérian) 80*; (The Porous Accumulator Company limited) 464*; (Akkumulatoren- u. Elektrizitätswerke) 79*; (The Crowdus Accumulator Syn.) 79*. — Sammelbatterien (Strasser) 80*; (Faber) 464*. — App. zur Erzeugung v. Ozon (Abraham u. Marmier) 80*. — Elektrolyse v. Salzlsgg. (Rhodin) 80*. — Darstellung v. Elektrodenplatten für elektrische Sammler (Marquard) 80*; Doppelelektrode f. Sammler (Tribelhorn) 80*. — Galvanische Batterie (Cerpaux u. Wilbaux) 80*. — Trennung d. Kobalts v. Nickel (Coehn u. Salomon) 80*. — Galvanische Metallüberzüge auf Aluminium (Weil u. Levy) 464*. — Darst. v. Calciumcarbid (Hartenstein) 464*. — Entfernung von Plattierungen von Eisengegenständen (von der Linde) 464*. — Akkumulator (Behrend) 464*. — Metallurgische Öfen (Gewerkschaft Deutscher Kaiser) 464*. — Erdalkalimetallcarbide (Sebald) 496*. — Herstellung elektrolytischer Bäder (Marino) 541. — Elektrolytischer Nd. von Messing (Baker u. Baker jun.) 544. — Elektrolytische Scheidung armen güldischen Silbers (Dietzel) 544. — Behandlung v. Elektrodenkohlen für elektrische Öfen (Siemens u. Halske, Akt.-Ges.) 551*. — Schnellgerbverf. (Bing) 551*. — Elektrolyt zum Vergolden (von Maźrimmen) 552*. — Darst. v. Carbiden (Wehner u. Kandler) 552*. — Gewinnung v. Brom (Kossuth) 552*. — Trennung v. Gemischen magnetischer u. unmagnetischer Stoffe (Heberle) 597*. — Bleischwammplatten für Elektrizitätssammler (The Crowdus Accum. Synd. lim.) 597*. — Elektrischer Sammler (Alker und Mennessier) 798*; (Smith und Willis) 982*. — Füllen u. Entleeren v. Batteriebehältern (Decker u. v. Struve) 798*. — Befestigung für Polklemmen (Rotschky) 799*. — Spitzen od. Kantenelektroden (Kellner) 799*. — Stromsammlerelektroden (Bennert) 799*. — Säure- u. gasdichte Anschlufsvorrichtung für Leitungsdrähte (Schneevogl) 799*. — Elektrische Widerstände (Chem.-elektr. Fabr. „Prometheus") 799*. — Scheidewand zwischen Elektrode u. Elektrolyt (Heinrich) 799*. — Verschlufs für galvanische Elemente (Columbus, Elektrizitätsgesellschaft) 799*. — Darst. eines für d. Carbiderzeugung geeigneten Ausgangsmaterials (Landin) 800*. — Frittröhre mit Chromfüllung (Siemens und Halske) 800*. — Elektrolytische Gewinnung aus Zink (Hentschel u. Hoffmann) 981*. — Darst. v. Draht auf elektrolytischem Wege (Sanders) 982*. — Überwachung elektrolytischer Metallfällungen (The Electro Metallurgical Comp.) 982*. — Darst. gemusterter Platten zum Glaswalzen (Offenbacher) 982*. — Elektrolytische Darst. v. Piperidin u. Dihydrochinolin (Merck) 982*. — Darst. elektrolytischer Bäder (Marino) 982*. — Erzeugung v. elektrischem Glühlicht (Nernst) 983*. — Akkumulatorenkasten (Jobben) 1040*. — Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen (Ortt) 1040*. — Elektrische Sammlerbatterie (Lindner) 1040*. — Wirksame Masse für elektrische Sammler (Boehringer u. Sohn) 1040*. — Elektrolytische Darst. von Verbb. durch Wechselstrom (Roepper und Richards) 1071*. — Kontinuierliche Elektrolyse v. Alkalisalzen (Solvay u. Co.) 1071*. — Gewinnung v. Phosphor aus freier Phosphors. mit Hilfe d. elektrischen Stromes (Dill) 1072*. — Elektrolytische Darst. v. Alkalipersulfat und Alkalipermanganat (Deifsler) 1072*. — Elektrolytischer App. (Haas) 1073*.

Kälteerzeugung.

Eisauflagerboden für Kühlräume (Buchholz) 736*. — Kälteerzeugungsvorrichtung (d'Ivry) 736*. — Fortleiten d. Schmelzwassers (Freundlich) 736*. — Wärmeaustauschvorrichtung (Levy) 736*; (Niemeyer) 736*. — Kühlraum (Sackhoff) 736*. — Kühlverfahren (Timar) 1040*.

Metalloide.

Ozonerzeugung (Tindal) 800*.

Schwefelsäurefabrikation in d. Vereinigten Staaten (Gilchrist) 232. — Natriumbisulfit (Basse u. Faure) 496*. — Gewinnung v. schwefliger Säure aus Calciumsulfat (Claus, v. Barbnoff u. Hildt) 800*.

Demonstrationsdestillationen v. Salpeters. (Francke) 575. — Darst. reiner Salpeters. (Skoglund) 800*.

Trocknen v. Superphosphat (Flecken) 497*

Darstellung reiner Kohlensäure (Elworthy) 1078*.
Leicht lösliches Alkalisilikat (Henkel u. Co.) 497*.
Reagenzien zur Entfernung von Kalk und Magnesia aus Wasser (Griffin) 575. — Sterilisiervorrichtung (Kinne) 980*. — Entfernen von Sand (Salzberger) 980*. — Filtrieren v. Schlammwässern (Bruch) 980*. — Wasserreinigungsanlage (Wehrenfennig) 1039*. — Rasche Reinigung d. Wässer (Malméjac) 1065.

Alkalien, Salze.

Gewinnung von Salzen (Goddin) 497*. — Kalium- und Natriumcarbonatlaugen (Glaubitz) 497*. — Laugetrommel (Recht) 598*.
Darst. v. Soda (Dekker) 813*.
Reinigung und Anreicherung roher Pottaschelaugen (Moog) 983*.
Darst. von Ammoniumperchlorat (Alvisi) 813*. — Darst. v. Baryt (Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud u. Marnas) 814*.
Kalkofen (Behrends) 815*. — Darst. von hochprozentigem Doppelsuperphosphat (Schüler) 1073*.
Fällung v. Zink durch Schwefelwasserstoff (Buddëus) 983*.
Glasformzange (Handelsges. Vve. L. Marty u. Co.) 159*. — Darst. v. marmoriertem Glas (Hansmann und Röder) 160*. — Konstitution des Glases und verwandter Erzeugnisse (Zulkowski) 324. — Glasschmelzanlage (Richter) 498*. — Künstlerisch wirkende Fensterscheiben (Ewen) 498*. — Verschlufsvorrichtung für Unterwindschachtöfen (Schröder) 498*. — Maschine zum Pressen und Blasen von Glasgegenständen (Blue jr.) 598*. — Herstellung von Drahtglas (Akt.-Ges. f. Glasindust. vorm. F. Siemens) 598*. — Entfärben von Glas (Drofsbach) 598*. — Rotierende Verschmelzmaschine (Goerisch u. Co.) 598*. — Herstellung von Glastafeln (Sievert) 598*. — Entziehung von Wasser aus Gips (Buschius u. Co.) 598*. — Glastafeln mit Metallüberzug (Sievert) 816*. — Glasblasmaschine (Colburn u. Owens) 816*. — Verzierte Glastafeln (Sievert) 816*. — Glastafeln mit vertiefter oder erhabener Schrift (Sächsische Glaswerke Aktienges.) 852*. — Darst. von Glasrohren (Pick) 984*. — Verzieren von Hohlglasgegenständen (Gruhl) 984*.
Thonreiniger (Gutsche) 160*. — Herst. v. Ziegeln (Price) 498*. — Ringofen mit Seitenfeuerung (Witte) 498. — Schwarze Teerracotten (Le Chatelier) 595. — Egyptisches Porzellan (Le Chatelier) 595. — Herst. keramischer Massen (Schirm u. Lessing) 599*. — Ringofen mit Brennkanal (Eckardt) 599*. — Mefsvorricht. f Mörtelmaschinen (Averkamp) 599*. — Keramik u. Glasfabrik (Granger) 635. — Zurückhaltung d. Kohlenstaubes beim Trocknen. (Gewerkschaft Roddergrube u. Gruhl'sches Braun-etc.) 736*. — Cementbrennofen (Krottnaurer) 814*. — Vorbereitung v. künstlichen Zähnen (Miller) 814*. — Ringofen für stetigen Betrieb (Lipschitz) 814*. — Pulverförmige Farbmassen (Berliner Kunstdruck- und Verlagsanstalt) 814*. — Kalksandziegel (Kleber) 814*. — Röhrentrockner (Freund) 814*. — Pflastersteine (Sommerschuh) 814*. — Darst. von künstlichem Asphalt (Hayward) 815*. — Darst. v. Kalsandsteinen (Broël) 815*. — Cementdachplatten (Thomann) 815*. — Feuerfeste Anstrich-u. Ausgufsmasse (Kleinsteuber) 815*. — Ringofen (Diesener) 815*. — Rohmaterial für Asphaltstampfarbeiten (Rauschenbusch) 815*. — Feuerbeständige biegsame Platten aus Asbest (Graham) 815*. — Ringofen (Baumann) 816*; (Fienbarg) 1074*. — Kanalofen z. Brennen v. Thonwaren (La Soc. anonyne des Faïenceries de Creil etc.) 816*. — Mosaikbilder (Humayer) 984*. — Künst. Zahn (Dermett) 984*. — Generatorfeuerung für kontinuierliche Brennöfen (Haedrich) 984*. — Ägyptisches Topfgeschirr (Le Chatelier) 1065. — Beschickungskasten f. Schachtöfen (Cramer) 1074*. — Muffelofen zum Einbrennen v. Malereien (Schlesische Gasmanufaktur) 1074*.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Antiker Wasserleitungskitt (Dörner) 795. — Ofen zum Brennen v. Cement, Kalk etc. (Runge) 984*. — Kunststein (Heckt) 1004*. — Darst. feuerfester Gegenstände 1004*. — Brennen von Cement (Koch) 1074*.

Gold.

Zers. von Cement unter den Einfl. von Bakterien (Barth) 232.

Künstliche Massen.

Gewinnung v. Agavefasern (Boeken) 279*. — Darst. einer plastischen Masse (Ives) 279*. — Lederartige Subst. aus Holz (Wittkowski) 500*. — Plastische Masse (Stracke) 500*. — Elastisch biegsame Platte (Ehrhardt) 599*. — Wärmeschutzmasse (Michell) 599*. — Isolierstoff für Bauzwecke (Wunner) 599*. — Darst. v. gummiähnlichen Massen (Garnier und Raymond) 856*. — Schwammersatzmittel (Pum) 856*. — Aufarbeitung von un-

brauchbar gewordenem Kautschuk (Zingler) 856*.

Metallurgie.

Allgemeines.

Erzeugung hoher Temperaturen (Goldschmidt) 459. — Trennen v. Kohle oder dergleichen u. Waschw. (Elliot) 983*. — Schwingender Herd (Ferraris) 1073*.

Apprate.

Zerkleinern v. Erzen (Storer, Martin und Eaton) 79*. — Setzmaschine 79*. — Verfahren, Luft zu erhitzen (Niewerth jr.) 159*. — Verfahren, Metalle aneinander zu schweifsen (Teudt) 159*. — Gichtgasreiniger (Zschocke) 497*. — Gichtverschlufs für Hochöfen (Neumark) 497*. — Flammofen (Laughlin u. Reuleaux) 497*. — Kupolofen mit Ölfeuerung (Faber) 597*. — Einricht. z. Regeln d. Düsenquerschnittes (Benni) 597*. — Absaugung d. Gase arbeitender Tiegelofen (Minck) 812*. — Regeln d. Düsenquerschnittes (Benni) 812*. — Dreh- u. kippbarer Tisch für Emailauftragmaschinen (Dormoy) 812*. — Erzeugung gesinterter Erzbriketts (Rudolphs und Lanain) 984*. — Antriebs- u. Lockerungsvorrichtung für Tonnen (The Ore Atomic Reduktion etc.) 984*.

Eisen.

Gashochofen (Tschernoff) 158*. — Entgasungsvorrichtung für doppelte Gichtverschlüsse (Neumark) 812*.
Darst. v. Flufseisen aus Roheisen (Pszczolka u. Daelen) 813*. — Kohlung nnd Desoxydation v. Flufseisen (Schotte) 984*.
Einw. niederer Temperaturen auf Stahl (Osmond) 232. — Bessemerbirne (Daelen u. Pszczolka) 812*. — Darst. v. Stahldraht mit Silberüberzug (Martin) 983*.

Übrige unedle Metalle.

Destillation d. Zinks aus seinen Legierungen (Florence) 1073*.
Verzinnen teilweise emaillierter Metallgeschirre (Thiel u. Sne.) 813*.
Verarbeit. schwefelhalt. Bleierze (Ferraris) 597*. — Aufschliefsung sulfidischer Erze (Neuendorf) 813*.
Regenerierung v. Chroms. aus Chromoxydsalzlsgg. (Farbwerke) 813*. — Wolframgeschofs (Roth u. Krnka) 984*.
Plättierung v. Aluminium (Basse u. Selve) 812*.
Darst. v. Beryllium (Liebmann) 1073*.

Edle Metalle.

Plastischmachen von schwerfl. Metallen (Klatte) 812*.
Darst. von metallischem Silber (Vanino) 159*. — Wasserlösliche Silberhalogensalze 497*. — Amalgamieren (Bloume) 812*. — Fällung v. Sulfosalzen (Bohon) 983*. — Theorie d. Patio-Prozesses (Fernandez) 1066*.
Der Raschenprozefs in d. Manufuktur d. Cyanide (Conroy) 233. — Verarbeitung v. Erzen, Rückständen und dergleichen (Kurovszky, Gschwandtner u. Schuster) 812*. — Eigenschaft von Pyrit, aus Goldlsgg. Gold niederzuschlagen (Gladkov) 1066.

Verarbeitung der Metalle.

Herst. schwarzer emaillierter Schreibtafeln (Trainer) 597*. — Darst. emaillierter Metallschreibtafeln (Werner) 1073*.

Zuckerfabrikation.

Löslichkeit d. Fe_2O_3, Al_2O_3 u. SiO_2 bei d. Einw. v. Zuckerlsgg. auf unreinen Ätzkalk (Andrlík) 459. — Analyse d. Zuckerrübensamens (Stoklasa) 1141.
Vorscheideverfahren für Rohsaft (Stutzer u. Wernekinck) 278*. — Darst. von Zuckerstangen (May) 279*. — Prefsflügel für Schnitzelpressen (Rötzsch) 501*. — Darst. v. Stückenzucker (Gerloff u. Co.) 892*. — Mehrkörper-Verdampfapparat (Sauerbrey) 1007*. — Mischen der in Vakuumapp. zu verkochenden Masse (Grossé) 1007*. — Schlamm und Fl. Aktiebolaget Separator) 1007*. — Melasseentzuckerung mittels Bariumhydroxysulfids (Herzfeld) 1066. — Saturationsapparat (Limpricht) 1075*. — Kühlen v. Bistrontiumsaccharat (Krüger u. Co.) 1075*. — Anwärmer für Zuckersaft (Markwort) 1076*. — Das Dunkelwerden d. Zuckerrübensäfte (Epstein) 1141.

Kohlehydrate.

Trennung d. Stärke u. d. Klebers (Keil) 279*. — Geruchlose lösliche Kartoffelstärke (Siemens u. Halske) 892*. — Darst. v. Stärkezucker (Malinski) 892*.

Produkte der Gärung.

Gewöhnung d. Hefe an die Dextringärung (Effront) 500*. — Gärspund (Barczewski) 501*. — App. zum Keimen u. Trocknen v. Getreide (Gough) 600*.

Branntwein.

Steinkohlenbenzin als allgemeines Denaturierungsmittel f. Branntwein (Kayser) 234. — Anw. v. Stärkezucker zur Darst. von Kognak (Omeis) 732. — Ausscheidung u. Konzentration d. Fuselöls (Ilges) 892*. — Rektifizierkolonne (Pampe) 892*

— Verteilung v. Butter (Ilges) 892*. — Destillationsapp. (Fischer und Weber) 1007*. — Reinigung alkoholischer Fll. (Hewitt) 1007*.

Bier.

Eisenlösende Eigensch. d. Brauerpeches (Brand) 544. — Pichmaschine (Bromig und Fehr) 891*. — Waschen von Malz (Spielvogel) 891*. — Regulierspund (Schlüter) 891*. — Entpich- u. Pichapp. (Reinhold) 891*. — Pechspritzrohr (Arndt) 892*. — Maischbottich (Beck) 1075*. — Maischeentschaler (Beck) 1075*. — Rühr- und Kühlvorrichtung für Gärgefäfse (Braunschweiger Masch.-Anst.) 1075*. — Behandlung alkoholischer Fll. mit Luft, Sauerstoff, Ozon (Hilliard) 1075*. — Malzdarre (Technisches Bureau Hildburghausen) 1075*. — Malztrommel (Adelson) 1075*.

Wein.

Kenntlichmachen von Kunstwein (Bertschinger u. Holzmann) 545. — Zus. sog. alkoholfreier Weine (Süss) 636. — Citronens. enthaltende Weine (Kunz) 732. — Darst. kohlensäurehaltiger Getränke (Leisewitz) 1007*. — Tresterweine (Fresenius u. Grünhut) 1067. — Pasteurisieren alkoholischer und anderer Fll. (Ameye) 1075*.

Fette und Wachs.

Änderung d. Zus. v. altem Rüböl (Gripper) 234. — Sauerstoffaufnahme trocknender Öle in Ggw. v. Mineralölen (Lippert) 234. — Maisöl (Archbutt) 234. — Einw. v. Silbernitrat auf d. Fettss. d. Baumwollsamenöls (Charabot u. March) 235. — Darst. basischer Öle (Hering) 240*. — Gewichtsveränderungen trocknender Ole (Kissling) 545. — Prodd. aus Ricinusöl (Chem. Fab. Dr. H. Nördlinger) 856*. — Vork. v. chlorhaltigen organ. Verbb. im Cottonöl (Raikow) 1069. — Öls. (Fahrion) 1070. — Zeichnen v. Vieh (Gibson) 1076*. — Oxydieren trocknender Öle (Ehrhardt) 1076*. — Erzeugung d. Tannin-Antimon- od. d. Chromverbb. Chinonimidfarbstoffe auf d. Faser (Farbwerke) 1076*. — Kokosfettss. (Ulzer) 1142.
Bors. in d. Seife (Carulla) 235. — Seifen mit flüchtigen Stoffen (Schaaf) 1006*.
Schmiermittel (Gartzke) 240*.

Organ. Verbindungen, verschiedene.

Darst. neuer, in W. löslicher Eiweifsverbb. (Farbwerke) 407*. — Darst. v. β-Oxykumarinderivv. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 408*. — Abscheidung v. reinem p-Chlorbenzaldehyd (Ges. f. Chem. Industrie) 408*. — Darst. v. Methylmorphin und Äthylmorphin (Merck) 408. — Darst. gemischter Azokörper (Löb) 408. — Darst. v. Acidylphenylglycin-o-carbons. (Farbenfabriken) 462*. — Darst. v. Derivv. d. α-γ-Dioxypyridins (Farbwerke) 462*. — Darst. v. Laktyl-p-amidophenoxylacetamid (Aktienges. f. Anilinfabr.) 462*. — Monomethyl-, bezw. Monoäthyläther d. Homobrenzkatechins (Kalle u. Co.) 502*. — Phosphorhaltige Zellsubst. (Neumann) 502*. — Flüssige Destillationsprodukte aus Holz u. Holzabfällen (Bach) 502*. — Homologe d. Phloroglucins (Cassella u. Co.) 503*. — Trennung v. o- u. p-Tobuolsulfosäure (Fahlberg) 503*. Diaminodioxyanthrachinondisulfosäuren (Farbenfabriken vorm. Bayer) 549*. — Nitroderivate d. Anthracenreihe (Farbenfabriken vorm. Bayer) 550*. — Verb. d. Albumine mit Schwermetallen (Chem. Fab. Pfersee-Augsburg) 600*. — Antitoxin enthaltende Dauerpräparate (Lorenz) 636*. — Gerbextrakte (Lepetit, Dollfuss u. Gansser) 637*. — Acetonöle (Duchemin) 733. — Darst. v. Oxals. (Zacher) 925*. — Gewinnung d. wirksamen Schilddrüsensubstanz (Pharmazeutisches Inst. Gans) 925*. — Darst. d. den Blutdruck steigernden Substanz d. Nebenniere (Hofmeister u. Fürth) 925*. — Darst. aromatischer Paraamidoaldehyde u. ihrer Derivv. (Geigy u. Co.) 926*. Gewinnung v. Milchs. aus Abwässern (Beckers) 926*. — Tanninformaldehyd-Eiweifsverbb. (Knoll und Co.) 926*. — Darst. v. Verbb. d. Caseïns mit Arsen (Chem. Fab. Pfersee-Augsburg Dr. v. Rad) 926*. — Darst. mit Chlor substituierter Eiweifsderivv. (Pharmazeutisches Inst. Gans) 926*. — Darst. eines cyklischen Aldehyds d. Terpenreihe (Krauth) 927*. — Darst. monomolekularer Säurederivv. d. Eugenols u. Isoeugenols (Merck) 927*. — Darst. eines cyklischen primären Alkohols d. Terpenreihe (Krauth) 928*. — p-Sulfaminbenzoës. (Fahlberg) 928*. — Darst. v. Monoacetylresorcin (Knoll und Co.) 948*. — Trennung d. o- u. p-Toluolsulfos. mittels ihrer Magnesiumsalze (Fahlberg) 948*. — Darst. v. Benzhydrylamin (Farbenfabriken) 948*. — Gewinnung v. α_1-α_4-Chlornitronaphtalin-α_2-sulfos. (Aktienges. f. Anilinfab.) 949*. — Darst. v. Chlor-α-naphtalinmonosulfos. (Rudolph) 949*. — Darst. v. Methenyl-di-o-anisidin (Goldschmidt) 949*. — Darst. v. Nitrobenzylanilinsulfoss. (Farbwerke) 949*. — Darst. eines o-Nitrobenzylalkohols aus gechlortem o-Nitrotoluol (Kalle u. Co.) 950*. — Darst. v. Homologen d. p-Amidobenzylanilins (Farbwerke) 950*.

— Darst. eines Nitrokörpers aus Hexamethylentetramin (Henning) 950*. — Darst. v. Oxyphenylguanidinen (Chem. Fab. von Heyden) 950*. — Darst. von Acetyl-p-phenylendiamincarbons. (Farbenfabriken) 951*. — Darst. v. Oxymethylphtalimid (Sachs) 951*. — Darst. v. Kondensationsprodd. aus Cotoin und Formaldehyd (Ver. Chininfab. Zimmer u. Co.) 951*. — Gewinnung v. Blütenduft (Miran u. Schwarz) 1006*. — Darst. v. Monacetylpyrogallol (Knoll u. Co.) 1037*. — Darst. geschmack- und geruchloser Cotoïnderivv. (Ver. Chininfab. Zimmer u. Co.) 1038*. — Darst. v. p-Sulfophenol-Quecksilber-Ammoniumtartrat (Hoffmann-La Roche u. Co.) 1038*. — Darst. v. α_1-β_3-Dioxynaphtalin-α_4-sulfos. (Rudolph) 1038*. — Darst. v. Halogenderivv. d. Diamidoanthrachinons (Farbenfabriken) 1038*. — Darst. v. Nukleothymins. (Neumann) 1039*. — Darst. v. m-Oxy-o-sulfobenzaldehyd (Farbenfabriken) 1078*. — Darst. v. Paraxanthin aus (8)-Chlorcaffeïn (Boehringer und Sne.) 1078*. — Darst. v. krystallisierter p-Guajakols. (Hoffmann, La-Roche u. Co.) 1079.* — Verf. aus cyanhaltigen Gasen Blaus. zu gewinnen (Bueb, und Dessauer Zucker Raffin-Ges.) 1079*. — Darst. v. Cyanalkali (Riepe) 1080*.

Nahrungsmittel.

Rahmkonserve (Dithmer) 500*. — Prod. aus Albumin u. Caseïn für Backzwecke (Bernstein) 500*. — Belebung v. Leitungswasser durch Kohlens. (Rühl) 500*. 1006*. — Maschine z. Formen v. Kugeln, Eiern, etc. aus teigigen Massen (Stoff) 500*. — Darst. v. Margarine (Müller) 500*. — Beförderung lebender Fische (Richmond) 890*. — Sterilisierung v. Trinkw. (Altmann) 891*. — Konservierung v. Milch (Umbeck) 891*. — Gewinnung v. Eiweifssubstanzen (Finkler) 891*. — Sterilisierung und Reinigen v. Trink- u. Abwässern (Stein) 891*. — Sättigen v. W. mit Kohlens. (Csaplovics u. Záborszky) 891*. — Aufschneiden, Ausnehmen und Knöpfen von Fischen (Aktiebolaget Promotor) 1074*. — Konservierung v. Milch (Nash) 1074*. — Milchseiher (Kennerknecht) 1074*. — Sättigen v. Fl. mit Gas (Sterné) 1075*. — Behandlung von Fl. mit Ozon (Tindal) 1075*.

Desinfektion.

Darst. formaldehydhaltiger Massen (Chem.-Fab. Flörsheim, Noerdlinger) 78*. — Klärverfahren (Wagnitz) 79*. — Sterilisieren mit Formalin (Gelm) 596. — Abfallstoffe unschädlich zu machen (Adler u. Arnheim) 736*. — Desinfektion mittels Formaldehyds (Chem. Fab. auf Aktien) 797*. — Präparat aus Karbols. und entwässerten Borax (Kade's Oranienapotheke 798*. — Verdampfung wohlriechender od. desinfizierender Stoffe (Messerli) 798*. — Desinfektionsmittel (Fournier) 981*.

Färberei.

Beizmittel.

Maschine z. Schlichten, Waschen etc. Beizen. Merzerisieren (Cohnen) 550*. — Lack, u. Farbenbeize (Zonca u. Co.) 550*. — Beizen v. Wolle mit chromsauren und milchsauren Salzen (Boehringer Sohn) 1077*.

Bleichen.

Bleichen v. Seide (Spindler) 550*. — Darst. haltbarer Bleichmittel aus Superoxyden (Frentz) 1077*.

Färben, Appretieren.

Zinkstaubküpe (Binz u. Rung) 235. — Indigoküpen (Binz) 235. — Natriumhydrosulfit u. seine Benutzung in d. Indigofärberei (Grofsmann) 236. — Neue Reihe v. Hydrosulfiten (Grofsmann) 237. — Mercerisieren v. Garnen (Hoffmann) 280*. — Appreturmaschinen (Gebauer) 280*. — Schwarzfärbeverfahren (Buch u. Landauer) 280*. — Feuerfest- u. Wasserdichtmachen v. Gespinnsten od. Geweben (Dopp sen.) 280*. — Darst. reliefartiger Muster auf Geweben (Pastor & Co.) 280*. — Buntfärben gewebter Stoffe in regenbogenartiger Schattierung (Stückfärberei Zürich) 280*. — Mercerisieren d. Baumwolle (Kleinewefers Sne.) 327. — Färbebottich mit mehreren Färbezellen (Schmidt) 550*. — Darst. seidenartiger Glanzeffekte auf Baumwolle- oder Leinenstoffen (Farbwerke vorm. M. L. u. B.) 550*. — Verdeckte Musterfiguren auf dunklem Grunde (Silver Spring Bleaching and Dyeing Company) 550*. — Herst. schwarzer Azofarben auf d. Faser aus Diamidodimethylcarbazol u. β-Naphtol (Farbwerke) 688*. — Erzeugung v. Thiazinfarbstoffen auf d. Faser (Farbenfabr.) 688*. — Befestigung v. Farben auf d. Faser (Wallach & Co. u. Schoen) 688*. — Rkk. v. neueren künstl. Farbstoffen (Blumer u. Kölle) 795. — Hervorbringung v. Farbmustern auf Geweben (Rolffs & Co.) 895*. — Appretieren konischer Bänder (Daumas) 895*. — Glätten v. Fäden mit Paraffin (Beylard) 895*. — Darst. v. Dachpappe (Mattar) 895*. — Darst. in W. unlöslicher Gelatinekörper

(Chem. Fab. auf Aktien) 895*. — Heizvorrichtung für Prefswalzen (Höpfner) 895*. — Moiréwrkgg. auf Geweben (Timmermans & Co.) 895*. — Färben v. Haaren od. Pelzen (Aktienges. f. Anilinfab.) 895*. — Behandeln v. Faserstoff (Halliwell) 895*. — Darst. v. Haargemälden (Körber & Rünzi) 896*. — Darst. eines Putzmittels (Hirsch) 896*. — Darst. wasserdichter Gewebe (The Marsden Comp.) 1037*. — Aufdrucken v. Maserung (Schluck) 1076*. — Färben u. Drucken mit Indigo (Österreichischer Ver. f. Cellulosefab.) 1077*. — Färben v. Pelzen (Bertram) 1077*. — Färben vegetabilischer Textilstoffe mit ätzalkalischen Lsgg. substantiver Farbstofte (Aktienges. f. Anilinfab.) 1077*.

Teerfarben.

Beziehungen zwischen d. Konst. d. Farbstoffe u. ihren Eigenschaften (Gafsmann u. Bernard) 237. — Fortschritte d. Farbstoffindustrie im Jahre 1898 (Suais) 237. 796. — Einführung v. Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivv. (Farbenfabriken) 327*. — Darst. eines braunen, Baumwolle ohne Beizen anfärbenden Farbstoffes (Dahl & Co.) 328*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfos. (Cassella & Co.) 328. — Darst. eines braunen, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes (Farbenfabriken) 352*. — Darst. eines substantiven Azofarbstoffes aus Amidonaphtodisulfos. H (Farbwerke) 352*. — Baumwollfarbstoffe aus alkylsubstit. β_4-α_4-Amidonaphtol-β_4-sulfosäuren (Geigy & Co.) 504*. — Azosafraninsulfosäuren (Aktienges. f. Anilinfabr.) 504*. — Farbstoffe aus α_1-α_3-Dinitronaphtalin (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 548*. — Thionol u. Thionolin (Vidal) 548*. — Schwarze Farbstoffe aus Salpetersäureestern d. Cellulose (The Vidal Fixed Aniline Dyes, Lim.) 549*. — Polyazofarbstoffe aus γ-Amidonaphtolsulfos. (Cassella u. Co.) 638*. — Darst. blauer basischer Farbstoffe (Farbw. Mühlheim, vorm. Leonhardt & Co.) 638*. — Farbstoffe aus Amidophenylen u. Chlorschwefel (Cassella u. Co.) 639*. — Brauner Azofarbst. aus d. Diazoverb. d. m-Phenylendiamins (Epstein) 639*. — Brauner Azofarbst. aus d. Diazoazoverb. d. m-Toluylendiamins (Epstein) 639*. — Safranine (Akt.-Ges. f. Anilinfabr.) 640*. — Überführung v. Oxy- u. Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren in d. Chromlacke v. Thiazinfarbstoffen (Chem. Fabr. vorm. Sandoz) 640*. — Trioxyanthrachinonsulfosäuren (Farbenfabr. vorm. Bayer & Co.) 640*. — Neue Walkfarbstoffe (Ulrich) 796. — Darst. eines schwarzen Baumwollfarbstoffes aus Oxydinitrodiphenylamin (Cassella & Co.) 896*. — Darst. eines schwarzen Baumwollfarbstoffes (Cassella & Co.) 921*. — Abspaltung v. Sulfogruppen aus Hexaoxyanthrachinonsulfoss. (Farbenfabriken) 921*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus 1 Mol. α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfos. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 922*. — Darst. violetter, blauer u. schwarzer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe (Badische Anilin u. Sodafabrik) 922*. — Darst. v. Tetraoxyanthrachinon (Farbenfabriken) 922*. — Extrahieren v. Farbstoffen aus vegetabilischen Substanzen (Beringer) 923*. — Darst. eines blauen, substantiven Farbstoffes aus Sulfanils. (Vidal) 923*. — Überführung v. Amidooxyanthrachinonsulfoss. in Polyoxyanthrachinonsulfoss. (Farbwerke) 923*. — Darst. v. Anthrachinonderivv. aus Dinitroanthrachinonen (Farbenfabriken) 923*. — Darst. eines blauen beizenfärbenden Farbstoffes d. Anthracenreihe (Farbwerke) 924*. — Darstellung eines violetten Farbstoffes d. Anthracenreihe (Farbenfabriken) 924*. — Darst. violett- bis blauschwarzer sekundärer Disazofarbstoffe aus Amidoresorcindisulfos. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 924*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfos. (Cassella & Co.) 924*. — Darst. v. violettblau bis grünlichblau färbenden Oxazinfarbstoffen (Durand, Huguenin & Co.) 1007*. — Darst. eines gelben, vom Naphtoakridin sich ableitenden Farbstoffes (Ullmann) 1007*. 1008*. — Darst. wasserlöslicher Safraninazofarbstoffe (Farbwerke) 1036*. — Darst. v. wasserlöslichen Beizenfarbstoffen aus Dinitroanthrachinon (Farbwerke) 1036*. — Darst. eines schwarzen Baumwollfarbstoffes (Dahl & Co.) 1078*. — Darst. v. Farbstoffen durch Kondensat. v. p-Dinitrodibenzyldisulfos. mit primären aromatischen Aminen (Geigy & Co.) 1078*.

Anstrichfarben.

Darst. eines Lackes aus Kautschuk (Rhus Comp.) 327*. — Herst. v. Wichse (Wolff) 688*. — Imitation v. Holzintarsien (Lubecius) 688*. — Glänzender Anstrich auf Leder (The Velvril Comp. Lim.) 896*. — Darst. v. Bleiweifs (Bailey, Hey u. Cox) 896*. — Darst. v. Acetylenschwarz (Hubou) 896*. — Darst. einer Glanzwichse (Emanuel, Wächter u. Zugt) 1037*.

Photographie.

Theorie d. photographischen Entwickelung (Abegg) 275. — Sensibilisationsverss. mit metallischem Silber (Abegg u. Herzog)

275. — Die entwickelnden Eigenschaften einer neuen Verb. v. Hydrochinon u. Paraphenylendiamin (A. u. L. Lumière u. Seyewetz) 275. — Gültigkeit d. Bunsen-Roscoe'schen Gesetzes für Bromsilbergelatine (Precht) 276. — Silberkeimwrkg. beim Entwickelungsvorgang (Schaum) 276. — Wrkg. intermittierender Belichtungen auf Bromsilbergelatine (Englisch) 276. — Silbersubbromid im latenten Lichtbilde (Eder) 277. — Verh. d. Epichlorhydrins u. Dichlorhydrins gg. Harze (Valenta) 277. — Anw. d. Dialkylglycine d. p-Phenylendiamins als photographische Entwickler (Hauff) 468. — Vorbereit. v. Aluminiumplatten z. Umdruck (The Cornwall Printing Press Comp.) 501*. — Positivlichtpausepapier (Chem. Fabr. v. Schering) 501*. — Vervielfältigungsapparat (Ponsolle) 501*. — Metallplatten für photomechanische Zwecke (Liesegang) 501*. — Lithograph. Laviertusche (Burger) 501*. — Photogr. Mattpapiere (Baermann) 501*. — Herst. farb. Photographien (Eastman) 637*. — Herst. v. Gelatinereliefbildern (Akt.-Ges. f. Anilinfabr.) 638*. — Silberkeim- od. Subhaloidtheorie (Mercator) 783. — Kopierverfahren (Frydmane) 893*. — Unterlagmasse für Galvanos (Holm u. Landgren) 893*. — Auswechseln photographischer Platten bei Tageslicht (Kuberek u. Dobers) 893*. — Darst. v. Schachbrettrastern für autotypische Zwecke (Levy) 893*. — Photokeramisches Schmelzfarbenreliefbild (Pietzner) 894*. — Kolorierte Photographien (Kugler) 894*. — Blitzlichtlampe (Alter u. Young) 1076*. — Entwickeln u. Fixieren d. latenten photographischen Bildes (Ellon & Co.) 1076*.

Faserstoffe.

Spalten v. Bananenfasern (Szymansky) 499*. — Gewinn. v. Torffasern (Rom) 500*. — Wollartige Fasern aus Jute, Hanf, Flachs (Reiser) 894*. — Aufbereitung v. Pflanzenfasern (Prinz, Haber, Tomischka u. v. Brenner) 895*.

Centrifugalsortierer für Papierstoff (Goodrich) 279*. — Darst. v. Papierstoff aus Torf (Zschoerner) 279*. — Färben von Papier (Lehmann) 279*. — Ast- und Knotenfänger für Holzzellstoff (Dietrich) 279*. — Darst. v. verwebbarer u. verstickbarer Papierfäden (Fischbach) 280*. Drehknotenfänger (Finckh) 280*. — Packpapier (Limburg u. Müller) 499*. — Vorricht. zum Anfeuchten einer Papierbahn (Trotmann) 599*. — Rundsiebpapier- od. Pappenmaschinen (Kurtz) 893*. — Darst. farbiger Wasserzeichen (Zweifel u. Affeltranger) 894*. — Sortieren v. Holzmasse, Cellulose u. dgl. (Smith) 894*. — Langsiebpapiermaschinen (Schmid) 894*. — Transportwalze für Papier- und Stoffbahnen (Scriba) 894*. — Rotierende Trockencylinder (Andres) 894*. — Führungsarme an Kalanderwalzen (Brookes) 894*. — Rundsiebpapiermaschinen (Zeyen) 894*.

Brennmaterialien.

Imprägnierkesselanlage (Bleibinhaus und Pettendorfer) 499*. — Behandl. v. Holz m. Heifsluft (Haskin) 499*.

Lagerungsverluste u. Selbstentzündung v. Steinkohlen (Fischer) 238. 575. 576. — Einricht. z. Zerkleinern v. Kohle (Alrig) 600*.

Rationelle Destillation u. Verarbeitung v. Roherdölen (Ragosin) 326. 545. 784. — Destillationsprodd. d. Erdöls (Eger) 326. 545. 734. 1071. — Entflammbarkeit der leicht entzündl. Destillationsprod. d. Rohpetroleums (Holde) 546. — Italien., Petroleum (Cecchi-Mengarini) 547. — Petroleumkomposition für Brennzwecke (Leadbeater) 1005*.

Kühlraum zum Trocknen, Abkühlen von Koks (v. Arnim'sche Steinkohlenwerke) 160*. — Schwelofen für Braunkohlen (Ziegler) 160*. — Kokskohlen-Schleuder- u. Prefsmaschine (Nicke) 160*. — Chemie des Braunkohlenteers (Oehler) 238. — Torfbriketts (Stauber) 499*. — Verkokung v. Torf (Ziegler) 853*. — Brennstoff aus Torf (de Facheux d'Humy) 853*. Verkohlungsofen (Wechselmann) 858*. — Verkokung mit Gewinnung d. Nebenprodd. (Brunck) 1005*.

Reinigung d. Acetylens (Wolff) 1142. — Acetylenentwickler (Webb jr. u. Kelly) 160*; (Coulsen) 498*; (Hviid) 498*; (v. Haken) 498*; (Wienert) 499; (Bauer u. Woschnegg) 499*; (Rieffel) 499*; (Zentis u. Hermann) 499*; (Kandler u. Wehner) 499*; (Javal) 499*; (Smith) 852*; (Spence u. Beveridge) 853*; (Lebrun u. Cornaille) 853*; (Hirschfeld) 853; (Wolff sen.) 853*; (Israelowicz) 853*; (Kerr u. Frey) 854*; (Triest und Vignes) 854*; (de Szepczyński) 854*; (Campbell) 855*; (Marcks) 855*; (Bohne) 856*; (Allg. Acetylenges. Falbe & Borchardt) 1005*; (Steinicke) 1005*; (Astra Ges. f. transportable Acetylenapp.) 1005*; (Berthez) 1006*; (Engasser) 1006*; (Voigt) 1006*; (de Limelle) 1006*; (Sébillot) 1006*; (Dauber) 1074*; (Oudry u. Vesin) 1074*; (Geppert) 600*; (Imme u. Pitlinski) 600*; (Rickmann) 600*. — Gasbehälter (Hartmann u. Fiehl) 160*. — Reinigen von Acetylengas (Trendel) 160*; Zus. der Flugasche in Wassergas-Anlagen (Jahoda) 238. — Calciumcarbidfabrikation

(Hanekop) 239. — Tragbare Acetylenentw. (Denich) 498*. — Komp. Acetylenentw. (Rhind und die Bridgebort Brass) 498*. — Acetylenapp. (Deutsche Acetylengas-Ges.) 498*. — Das Dellwick'sche Wassergasverfahren (Lunge) 686. — Kontinuierl. Erzeug. von Wassergas (Claufs) 600*. 854*. — Prefsgasbeleuchtung (Rothgiefser) 853*. — Prefsgaserzeuger (Lecomte u. Loeser) 853*. — Befestigen v. Glühkörpern am Brennerkopf (Kollenberg) 854*. — Karburierapparat (Doré & Co.) 854*. — Koksofen (Festner u. Hoffmann) 854*. — Verkohlen v. Holz, Torf u. dgl. (Aktienges. f. Trebertrocknung) 854*. — Acetylenlaternen (Dimand) 854*. — Gasexplosionen (Meyer) 854*. — Ber. v. Luftgas (Van Vriesland) 854*.
Glühlichtbrenner (Röhrs) 855*. — Retortenofen (de Micheroux) 855*. — Formung u. Festlegung v. Glühkörpern (Sieverts) 855*. — Feste Kohle in Stücken aus Holz, Torf oder dergl. (v. Heidenstam) 855*. — Gasselbstzünder aus Platinmohr (Boehm) 855*. — Dauernd zündende Platinpillen (Perl u. Co.) 855*. — Stampfkastenbodenantrieb f. Koksofenbeschickungsmaschinen (Sächsische Maschinenfabr.) 855*. — Karburator (Clausen und Krüger) 855*. — Platinmohrselbstzünder (Boehm) 856*. — Reinigung d. Gasausströmungsdüse bei Bunsenbrennern (Landry) 856*. — Gaskühler (Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.) 1004*. — Dichten d. Wandungen von Rohrleitungen, Gasbehältern u. dgl. (Rosenthal u. Billwiller) 1005*. — Darst. eines Gemisches von Acetylen und Kohlensäure (Deutsche Carbid- u. Acetylengesellsch.) 1005*. — Acetylenlampe (Forbes) 1005*. — Transportgefäfs für Calciumcarbid (Böttger) 1006*. — Durch W. nicht versetzbares Carbid (Lundström) 1006*. — Eisenkohlenoxyd im Wassergas (Van Breukeleveen u. ter Horst) 1071. — Einführung von Druckluft in Gasleitungen (Wolff) 1074*. — Reinigung d. Acetylens (Wolff) 1142. — Vanadinhaltige Glühkörper (Industriewerke Kaiserslautern) 160*. — Chlorentw. von Acetylenchlorkalkreinigungsmasse (Ahrens) 596. — Wasserzuflufsrohr für Acetylenentwickler (Glagla) 600*. — Carbidzufuhr an Acetylenentwicklern (de Ravel) 600*. — Glühkörper (Kohl) 1005*; (Kohl, Bergl u. v. Theumer) 1005*.
Torfverarbeitungsmaschine (Kerrinnes) 1005*. — Torfstechmaschine (Bartsch u. Mitschke) 1005*.

Zünd- und Sprengstoffe.

Gebrauch v. Kaliumchlorat in explosiven Stoffen (Le Chatelier) 240. — Ersatz d. Phosphors in Streichhölzern durch Persulfocyansäure (Craveri) 461. — Neue Explosivstoffe (Alvisi) 461. 548. 734. — Schleudern von Explosivstoffen (Lütje) 462. — Darst. von Pulverladungen für Patronen (Explosivstoff-Werke Spiralit) 463*. — Blitzlichtpulver (Aluminium- u. Magnesiumfabr.) 502*; (Henry) 687. — Schiefswolle u. rauchschwaches Pulver (Hoitsema) 547. — Zündhölzer ohne Köpfe (Höland) 548. — Zündmasse für Streichhölzer (Braly) 687. — Zündband (Retemeyer) 687. — Besetzen v. Bohrlöchern (Pyrocide Tamping Co.) 892*. — Darst. wasserdichter Sprengstoffe (v. Stubenrauch) 893*. — Blitzlichtlampe (Henry) 893*. — Darst. v. Zündhölzern (Fog u. Kirschner) 893*.

Leder und Gerberei.

Äschern v. Häuten und Fellen (Pullman) 279*. — Behandlung sattgegerbten Leders (Bach) 499*. — Darst. eines Gerbmaterials für chromgares Leder (Benda u. frères) 813*. — Gerbverfahren (Gruthölter) 856*. — Extraktion v. Gerbstoff aus Leder (Brauer) 925*. — Gerben bei steigender Konzentration der Brühe (Schmidt u. Landini) 1006*. — Kieselfluorwasserstoffs. als Antiseptikum für d. Gerbebrühe (Bruel fils) 1071.

Bibliographie.

Seite 77. 157. 277. 350. 596. 687. 796. 810. 920. 979. 1143.

Patente.

Seite 78. 158. 240. 278. 327. 352. 407. 462. 496. 548. 597. 636. 688. 735. 797. 811. 852. 890. 921. 948. 979. 1004. 1036. 1071.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 1. 5. Juli.

Apparate.

C. E. Linebarger, *Ein einfaches Volumenometer*. Bezugnehmend auf den von Mac Kenna beschriebenen App. f. Volumbest. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 50; C. **99**. I. 580) teilt Vf. mit, dafs er vor längerer Zeit bereits einen ähnlichen App. konstruiert habe, der den Vorteil höchst einfacher Konstruktion besitzt. Derselbe besteht aus einer weithalsigen, etwa 60 ccm fassenden Flasche, die mit einem doppelt durchbohrten Gummi- oder Korkstopfen verschlossen ist. Die eine Durchbohrung trägt eine 10 ccm-Pipette; die in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt ist und die Schätzung von $^1/_{100}$ ccm gestattet. Durch die andere Durchbohrung geht ein Trichterrohr, das mit dem unteren Ende des Stopfens endigt und unterhalb des erweiterten Teiles eine Marke trägt. Die Trichteröffnung ist mit einem langen Gummischlauch verbunden, der durch einen Quetschhahn verschlossen ist. Die Flasche wird nunmehr etwas über den Kork hinaus mit einer Fl. gefüllt, verschlossen, wobei das Zurückbleiben von Luftbläschen sorgfältig zu vermeiden ist, dann durch Saugen an dem Gummischlauch die Fl. bis zur Marke in das Trichterrohr hinaufgesaugt u. der Quetschhahn geschlossen. Man liest jetzt den Stand der Fl. in der Pipette genau ab, löst den Gummischlauch vom Trichterrohr, bringt die betreffende Substanz durch letzteres in die Flasche, verbindet den Trichter wiederum mit dem Gummischlauch, stellt durch Saugen die Fl. von neuem auf den Nullpunkt ein u. liest den Stand derselben in der Pipette neuerdings ab. Eine Reihe von Bestimmungen von Ceylon-Graphit illustriert die Brauchbarkeit des App. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 435—37. Mai.) Düsterbehn.

B. Moritz, *Über die praktische Anwendbarkeit semipermeabler Membranen*. Vf. will die Aufmerksamkeit praktischer Chemiker und Techniker diesem bisher wenig beachteten Gebiete zuwenden. Das Grundphänomen der Semipermeabilität besteht darin, dafs gewisse Scheidewände für die an sie herantretenden Moleküle eine verschiedene Durchlässigkeit zeigen. Ein spezieller Fall sind die Niederschlagsmembranen, die sich bei Berührung zweier Lsgg. unter gewissen Kautelen bilden. Sie sind teils, wie bei Überschichtung von Lsgg. der Alkalien, Carbonate, Phosphate, Silikate und Sulfide mit Salzen der Schmermetalle bei Zimmertemperatur von nur sehr geringer Stabilität, teils sind sie, wie die Membranen von Ferrocyankupfer, Ferrocyanzink, Ferrocyanquecksilber schon bei 25° Stunden, ja Tage lang fast unverändert zu erhalten. Temperaturerniedrigung bewirkt in allen Fällen eine Stabilitätserhöhung, die auch durch Einbetten der Nd.-Membranen bei der Fällung in poröse Körper, wie Thonzellen mechanisch erreicht werden kann.

Solche Membranen können nun, ähnlich wie Pergamentpapier, Verwertung bei der Analyse, wie für die Technik finden. So gehen Mg-Salze nicht durch eine Membran von Ferrocyankupfer, so dafs Leimlsgg. durch diese Membran mit Hilfe konz. $MgCl_2$-Lsgg. entwässert werden könnten. Auch könnten semipermeable Membranen zur Wertbestimmung des Leimes durch Bestimmung des Wechsels des osmotischen Druckes, der durch Zersetzungsprodd. des Leimes verändert wird, herangezogen werden. Bekannt ist, dafs Scheidewände aus Pt, Fe, Pd, Kautschuk gegen Gase verschiedene Durchlässigkeit zeigen, wie auch Semipermeabilitätserscheinungen überall

da zu erwarten sind, wo drei sich beschränkt lösende Fll. geschichtet werden, z. B. Ä., W. und Chlf. (Chem.-Ztg. **23**. 400—1. 10/5.) Woy.

Heinrich Göckel, *Bericht über neue Apparate der Firma Alt, Eberhardt und Jäger in Ilmenau.* 1. Rückflufskühler für Bechergläser nach Dr. Göckel. Die in zwei Formen von beliebiger Gröfse hergestellten Rückflufskühler, deren Konstruktion aus Fig. 1 u. 2 ersichtlich ist, werden einfach in die Bechergläser eingehängt und sollen genügen, um selbst Ä. und PAe. stundenlang erhitzen zu können. —

Fig. 1.

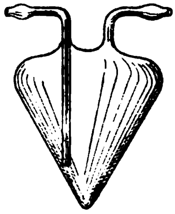


Fig. 2.

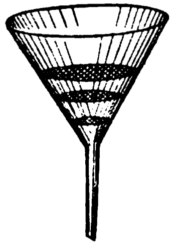


Fig. 3.

Fig. 4.

2. Trichter zur sicheren Festlegung von Filterplatten bei der Filtration unter vermindertem Druck nach F. Jäger. Die Trichter (Fig. 3) sind mit einer oder mehreren Nuten versehen, in die Filterplatten sicher und unverrückbar eingelegt werden können. Zwischen die Filterplatten können alle möglichen Filtermassen eingebracht werden. — 3. Pyknometer mit eingedrückten Wandungen zur möglichst schnellen Temperierung eingefüllter Fll. nach Glatzel. Die Pyknometer (Fig. 4.) haben einen kleeblattförmigen Durchschnitt, wodurch wesentlich beschleunigter Temperaturausgleich stattfinden soll. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 494—95. 23/5.) Woy.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Ladenburg und **C. Krügel**, *Über die spezifischen Gewichte einiger verflüssigter Gase.* Die Vff. haben vor kurzer Zeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 46; C. **99**. I. 467) die D. verflüssigter Gase mittels gläserner Senkkörper bestimmt u. hierbei Resultate erhalten, die von denen Dewar's (Royal Inst. 27. März 1896), welcher mit metallenen Senkkörpern gearbeitet hat, nicht unwesentlich abwichen. — Sie wiederholten deshalb ihre Verss. mit einem Senkkörper aus Silber, dessen Ausdehnungskoeffizient zu 0,000 051 85 (nach Fizeau) angenommen wurde. — Für *Sauerstoff* ergab sich jetzt D. 1,134 (Dewar: 1,1375) und für *siedende flüssige Luft* 1,015 bei 53,6, 1,068 bei 72,15 und 1,133 bei 94,4% Sauerstoff. Aus diesen Zahlen läfst sich erkennen, dafs die D. der flüssigen Luft sich dem Prozentgehalt an O proportional ändert; ferner läfst sich aus den ermittelten Zahlen die Gleichung:

$$d = 0{,}86 + 0{,}002\,89\ x$$

berechnen, aus welcher man bei bekanntem spezifischem Gewicht der flüssigen Luft den O-Gehalt derselben berechnen und ferner ableiten kann, dafs sich flüss. O und flüss. N fast ohne Volumänderung mischen, sich also nahezu wie Gase verhalten müssen. — Die D. des flüssigen *Äthylens* fanden die Vff. jetzt zu 0,6095. — Da ihre neueren Beobachtungen gegen die älteren durchgängig um 3% zu niedrig ausfielen, vermuteten die Vff., dafs der von ihnen für den Glassenkkörper in Rechnung gesetzte Ausdehnungskoeffizient von 0,000 024 unrichtig sei; sie bestimmten deshalb

diese Konstante bei der Temperatur der sd. flüssigen Luft und fanden für gewöhnliches Glas 0,000 031 04, für Jenenser Glas 0,000 018 22, also Zahlen, die nicht geeignet sind, die Differenzen in den einzelnen Beobachtungen aufzuklären. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1415—18. 12/6. [9/5.] Chem. Inst. Breslau.) STELZNER.

Alec A. Beadle, *Die Anwendung von Eisen als aktives Element in primären Batterien.* Als billige Stromquelle schlägt der Vf. ein Element Eisen | Eisenchlorür | Eisenchlorid | Kohle vor, dessen elektromotorische Kraft 1,1—1,2 Volt beträgt. Die Lsgg. von Eisenchlorür und Eisenchlorid sind durch ein Diaphragma getrennt. Die Regenerierung erfolgt durch Chlor oder Luftsauerstoff. (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 332 bis 333. 29/4. London Section. [23/2.*].) BODLÄNDER.

Hans Jahn, *Über die galvanische Polarisation in den Lösungen der Alkalisulfate.* Die Polarisation in den Lsgg. der Alkalisulfate ist ebenso wie in den Lsgg. in den verdünnten SS. mit der Stromstärke veränderlich. Die Beziehung ist durch eine Gleichung der Form $p = \varphi + \gamma \log J$ gegeben, wo p die Polarisation, J die Stromstärke, und φ und γ Konstanten sind. Dieser Satz war vom Vf. früher durch galvanometrische Messungen bewiesen worden (Z. physik. Ch. **26**. 385; C. **98**. II. 571). Er fand Bestätigung durch kalorimetrische Messung des Wärmeverlustes bei Elektrolyse von Lsgg. von Li_2SO_4, Na_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ bei verschiedenen Stromstärken und Temperaturen. Bei 0° und 0,012—0,014 Ampère ist die Polarisation in $^1/_8$-N.-Lsgg. der drei Sulfate 2,61, 2,51 und 2,35 Volt. Für Natriumsulfat lautet die logarithmische Formel bei 0° $p = (3{,}3108 + 0{,}41683 \log_{10} J)$ Volt und bei 40° $p = (2{,}9827 + 0{,}29572 \log_{10} J)$ Volt. (Z. physik. Ch. **29**. 77—88. 30/5. Berlin. II. chem. Institut.) BODLÄNDER.

Victor Hoeper, *Über die elektromotorische Wirksamkeit des Kohlenoxydgases.* Vf. berichtet in dem ersten Teil seiner umfangreichen Abhandlung über seine Unterss. über das Kohlenoxydpotential, durch die zunächst festgestellt werden sollte, ob CO an einer Platinelektrode gegen verschiedene Elektrolyten ein Potential liefert. Die Arbeit zerfällt in 1. Beschreibung des App. u. Methode der Messung; 2. das Einzelpotential des CO; 3. Einfluſs einer Beimengung von Luft oder O; 4. Verdünnungspotentiale u. Mischpotentiale; 5. Messung der Kette: Pt|CO|HCl|O|Pt; 6. Messung der Kette; Pt|CO|HCl|HgCl|Hg|HgCl|HCl|O|Pt; 7. Ersatz der Platinelektroden durch Kohle: 8. Einfluſs einer Beimengung von CO_2; 9. Stellung des Kohlenoxydpotentials; 10. Chemische Verdünnungspotentiale. Der zweite Teil der Abhandlung betrifft eine Reihe von Verss. über das BORCHERS'sche Element (Z. anorg. Ch. **20**. 419—51. 31/5. März. Zürich. Elektrochem. Lab. des eidgen. Polytechn.) DÜSTERBEHN.

P. Walden, *Über den Einfluſs der Elemente auf die optische Aktivität des Amylalkohols.* Vf. weist darauf hin, daſs die von A. BRJUCHONENKO unter gleichem Titel (J. pr. Chem. [2] **59**. 45—52; C. **99**. I. 521) veröffentlichten Resultate meist schon von WALDEN u. von GUYE vor Jahren gefunden u. experimentell weit ausführlicher begründet worden sind; auch schon im Handbuch von LANDOLT aufgeführt sind. (J. pr. Chem. [2] **59**. 470—73. 15/5. [13/2.] Riga. Polytechnikum.) RASSOW.

C. E. Linebarger, *Die Oberflächenspannung wässeriger Lösungen von Alkalichloriden.* Vf. hat mit Hilfe des früher (Jorn. Amer. Chem. Soc. **18**. 514—32; C. **96**. II. 230) beschriebenen App. die Oberflächenspannung der wss. Lsgg. von NaCl, KCl u. LiCl bis zur Löslichkeitsgrenze dieser Salze bestimmt u. die erhaltenen Resultate in Tabellen u. Kurven zusammengestellt. Es geht aus den Kurven hervor, daſs die Oberflächenspannung um so gröſser, je kleiner das Molekulargewicht des Salzes ist. Die Oberflächenspannung dieser Salzlsgg. ist eine Funktion ihrer Molekulargewichte. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 411—15. Mai.) DÜSTERBEHN.

G. **Bruni** und F. **Gorni**, *Feste Lösungen und isomorphe Mischungen von Verbindungen mit offener Kette, gesättigten und ungesättigten.* Vff. haben die von Bruni begonnenen Verss. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **7**. 166; C. **98**. I. 1010) nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

I. Aus einer Lsg. von Äthylenchlorbromid oder Äthylencyanid in Äthylenbromid scheiden sich feste Lsgg. ab; denn das kryoskopisch gefundene Molekulargewicht des Athylenchlorbromids ergab sich zu 343—359 statt zu 143,5, das des Äthylencyanids zu 99—135 statt 80.

II. Das Molekulargewicht des Dimethylesters der Maleïns., $C_6H_8O_4$, wurde aus der Gefrierpunktserniedrigung des Bernsteinsäuremethylesters, F. 19°, zu 149,5—164 statt 144, das des isomeren Fumarsäuremethylesters, F. 102°, zu 797—914 berechnet. Die Bernsteins. besitzt danach engere Konfigurations- und Krystallformbeziehungen zur Fumars., als zur Maleïns. Diese Folgerung steht im Einklang mit den stereochemischen Ansichten hinsichtlich dieser SS.

III. Crotons., $C_4H_6O_2$, verhielt sich zur Butters., $C_4H_8O_2$, wie Fumars. zur Bernsteins., Isocrotons. wie Maleïns. Trotz ihrer B. aus Tetrols. würde danach der Crotons. die fumaroide $\begin{matrix}CH_3CH\\ \|\\ HCCOOH\end{matrix}$, und der Isocrotonsäure dagegen die maleïnoide $\begin{matrix}HCCH_3\\ \|\\ HCCOOH\end{matrix}$, Form zukommen, wofür auch andere physikalische Gründe sprechen.

IV. Die Beziehungen zwischen Phenylpropions., $C_9H_{10}O_2$, u. den isomeren Phenylakrylss. (Zimmtss.), $C_9H_8O_2$, gestalten sich so, daſs die gewöhnliche Zimmts., F. 133°, mit Phenylpropions. feste Lsgg. bildet, die Allozimmts., F. 69°, dagegen nicht, und kommt daher der ersteren die fumaroide, der letzteren die maleïnoide Konfiguration zu. Die Natur der beiden anderen bekannten Isozimmtss. haben Vff. noch nicht ermittelt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. 454—63.) Roth.

F. **Kehrmann**, *Einige Beobachtungen über Beziehungen zwischen Farbe und chemischer Konstitution.* Eine Vergleichung der Absorptionsspektren verschiedener Rosinduline und deren Derivate ergab in Bestätigung einer bekannten Regel ein regelmäſsiges Anwachsen der Absorption mit der Molekulargröſse. Eine Anomalie in dieser Regel erklärt sich aus einer Molekularverschiebung. (Vortrag, gehalten auf der Naturf.-Vers. zu Düsseldorf; Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1898**. II. 89.) Posner.

A. **Hantzsch**, *Nachweis labiler Atomgruppierungen.* (Vgl. C. **99**. I. 869.) Wenn von zwei möglichen Isomeren oder Tautomeren die eine labile Form nicht isolierbar ist, läſst sie sich doch zuweilen durch Leitfähigkeitsbestimmungen in Lsg. nachweisen und dadurch auch die Atomgruppierung der isolierbaren Form erkennen. Solche Fälle liegen vor bei den Nitro- u. Isonitrokörpern, bei den Antidiazohydraten, bezw. Nitrosaminen und bei den Ammoniumhydraten u. Aminalkoholen. Letztere, die aus Jodalkyladditionsprodd. ringförmiger Basen, namentlich der Chinolin- und Akridinreihe, durch Kali erhalten worden sind, sind bisher für die Ammoniumhydrate gehalten worden, trotzdem ihre Eigenschaften von denen der wahren quaternären Ammoniumhydrate völlig abweichen. Die elektrolytische Unters. zeigt, daſs primär die wahren, aber labilen Hydrate entstehen, daſs aber die stabilen, schlieſslich resultierenden Verbb. durch Wanderung des Hydroxyls vom Stickstoff zum gegenüberliegenden Kohlenstoff unter Lsg. der Parabindung zustandekommen. (Vortrag, gehalten auf der Naturf.-Vers. zu Düsseldorf; Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1898**. II. 103—6.) Posner.

R. **Schenk**, *Über flüssige Krystalle.* (Vortrag, gehalten auf der Naturf.-Vers. zu Düsseldorf; Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1898**. II. 114. — C. **98**. II. 850.) Posner.

Karl Schaum, *Demonstration einiger Umwandlungserscheinungen.* Um zu entscheiden, ob zwei krystallisierte Formen einer Verb. zu einander im Verhältnis der physikalischen Isomerie oder Tautomerie stehen, dient die Beobachtung, daſs bei ersterer, wenn beide Formen im krystallisierten Zustande nebeneinander vorhanden sind, die eine Form von der anderen zum Übergang in diese gezwungen wird. Ist dies nicht der Fall, so liegt Tautomerie vor. (Vortrag, gehalten auf der Naturf.-Vers. zu Düsseldorf; Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1898**. II. 118.) POSNER.

L. Marchis, *Die dauernden Änderungen des Glases und die Verschiebung des Nullpunktes bei Thermometern.* SYDNEY YOUNG hatte die Ansicht vertreten, daſs die dauernden Änderungen des Glases ausschlieſslich einer Umwandlung zuzuschreiben sind, deren Geschwindigkeit nur von der Temperatur u. dem Glaszustande abhängen soll. Die Verss. und mathematischen Entww. des Vf.'s, die auf den Ansichten von DUHEM über dauernde Zustandsänderungen beruhen, führen aber zu dem Ergebnis, daſs nicht die Erwärmung auf konstante hohe Temperatur an sich die dauernden Änderungen hervorruft, sondern die unvermeidlichen Schwankungen der Temperatur bei der Erwärmung, wiewohl es nicht ganz ausgeschlossen ist, daſs daneben auch die höhere Temperatur an sich die Hysteresis in geringem Umfange verursacht. Jedenfalls genügen die kleinen Temperaturschwankungen, um alle Einzelheiten der Beobachtung zu erklären. (Mémoires de la soc. des sciences physiques et naturelles de Bordeaux [5] **4**; Z. physik. Ch. **29**. 1—26. 30/5.) BODLÄNDER.

G. Tammann, *Über die Krystallisationsgeschwindigkeit. III.* (Vgl. Z. physik. Ch. **28**. 96; C. **99**. I. 813.) Daſs die Krystallisationsgeschwindigkeit anfangs mit der Unterkühlung wächst, kann nach den Unterss. von BOGOJAWLENSKY (Z. physik. Ch. **27**. 585; C. **99**. I. 329) nicht genügend dadurch erklärt werden, daſs die Richtung der Krystalle zu den Röhrenwänden unvollkommen parallel sei, oder daſs Verunreinigungen der Schmelze die Erscheinung bedingen. Dagegen ergiebt sich aus neueren Verss., bei denen durch die Ggw. von festen Metallen die Wärmeleitung an der Grenze zwischen Krystall und Fl. stark vermehrt wurde, daſs im allgemeinen die Langsamkeit der Wärmeableitung an der Krystallisationsgrenze die Abhängigkeit der Krystallisationsgeschwindigkeit von der Unterkühlung in einem gewissen Gebiete zur Folge habe. Die stationäre Krystallisationsgeschwindigkeit lieſs sich beim Benzophenon gut beobachten. Für *Apiol, Benzophenon* und *Betol* wurden die spezifischen Wärmen im festen und fl. Zustande bestimmt. Verschiedene polymorphe Krystalle desselben Stoffes zeigen groſse Verschiedenheiten der Krystallisationsgeschwindigkeiten. Es ergab sich dies aus Beobachtungen am Benzophenon, Apiol, Salol und Betol. Beim Benzophenon wurde die Geschwindigkeit der Umwandlung von einer labilen Modifikation in eine zweite, etwas stabilere Form gemessen. (Z. physik. Ch. **29**. 51—76. 30/5.) BODLÄNDER.

Heinrich Goldschmidt u. **Richard M. Salcher**, *Studien über die Aminolyse.* Wenn man salzsaures Pyridin in Anilin löst, so bildet sich eine gewisse Menge freies Pyridin neben salzsaurem Anilin. Die Menge der durch das Anilin abgespaltenen S. läſst sich nach den Unterss. von GOLDSCHMIDT u. REINDERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1369. 1899; C. **96**. II. 244. 588) aus dem Einfluſs auf die Geschwindigkeit der Umwandlung von Diazoamidokörpern in Amidoazokörper bestimmen. Diese Methode wurde benutzt, um die relativen Affinitäten der Basen in nicht wss. Lsgg. und bei wahrscheinlichem Anschluſs der elektrolytischen Dissociation zu bestimmen. Die Spaltung der Salze der Amine durch das Lösungsmittel ist ein der Hydrolyse analoger Vorgang u. wurde deshalb als „*Aminolyse*" bezeichnet. Um an verschiedenen Salzen derselben Base die Aminolyse bestimmen zu können, muſste erst der Einfluſs der verschiedenen SS. in reiner Anilinlsg. auf die Geschwindigkeit der Umwandlung

der Diazoamidokörper untersucht werden. Es ergaben sich für die Geschwindigkeitskonstanten der folgenden SS.:

	Salzs.	Bromwasserstoff	Salpeters.	o-Nitrobenzoës.
die Zahlen	0,080	0,140	0,116	0,0088.

o-Nitrobenzoës. ist auch bei der elektrolytischen Dissociation die schwächste der vier SS. Auffällig sind die grofsen Unterschiede der drei übrigen, elektrolytisch gleich stark dissociierten SS.

Bei den Verss. mit den Salzen verschiedener Basen zeigte sich, dafs die aminolytische Konstante derselben Base sich nahezu gleich grofs ergiebt, welches ihrer Salze man auch untersucht. Die aminolytischen Konstanten $\varkappa$ der einzelnen Basen sind sehr verschieden und ändern sich in demselben Sinne, wie die Affinitätskonstanten K der Basen in wss. Lsg.:

Base	$\varkappa$	K	$\frac{\varkappa}{K}\cdot 10^{-8}$
Chinolin	1,66	$0,8 \times 10^{-9}$	20
Pyridin	2,32	$2,3 \times 10^{-9}$	10
Chinaldin	5,31	4×10^{-9}	11
α-Pikolin	10,7	$4,5 \times 10^{-8}$	2,4 (?)
s-Collidin	$2,87 \times 10^{2}$	$2,4 \times 10^{-7}$	12
Dimethylbenzylamin .	$1,05 \times 10^{4}$	$1,05 \times 10^{-5}$	10
Diäthylbenzylamin .	$2,17 \times 10^{4}$	$3,56 \times 10^{-5}$	6,1
Triäthylamin. . . .	$4,34 \times 10^{5}$	$6,4 \times 10^{-4}$	6,8

Die beiden Werte sind sogar nahezu proportional, wie die letzte Spalte ergiebt. Vielleicht liegt der Zusammenhang beider Erscheinungen darin begründet, dafs auch der elektrolytischen Dissociation der Basen die Aufnahme von W. unter B. der Ammoniumhydroxyde, d. h. der Übergang von dreiwertigem in fünfwertigen Stickstoff, vorangehen mufs, der ja auch bei der Salzbildung eintritt. Es erscheint möglich, dafs auch die verschiedene Spaltung der Salze derselben Base mit verschiedenen SS. mit der elektrolytischen Dissociation derselben SS. in wss. Lsg. in einem gewissen Zusammenhang steht. Nicht wahrscheinlich ist es, dafs die Beschleunigung der Umwandlung der Diazoamidokörper durch die SS. von deren spurenweiser elektrolytischen Dissociation in den Lsgg. in den Basen herrührt. (Z. physik. Ch. **29**. 89 bis 118. 30/5. Heidelberg.) BODLÄNDER.

E. Maey, *Die Verbindungen des Li, Na und K mit Hg bestimmt aus ihrem spezifischen Volum.* Es wurden wechselnde Mengen eines Alkalimetalles mit Quecksilber zusammengeschmolzen, und D. der Legierungen wurde bestimmt. Unter der Annahme, dafs das spezifische Volum der Lsgg. eine lineare Funktion ihrer Zus. ist, wurde berechnet, an welchen Stellen durch das Auftreten krystallisierter Verbb. in der Mischung der Gang der Volumkurve eine Richtungsänderung erfährt. Aus den Zusammensetzungen der Legierungen an den Knicken wurde bestimmt, welche krystallisierte Verbb. der Alkalimetalle mit Quecksilber sich bilden. Daraus ergab sich die Existenz folgender Verbb.: $NaHg_5$, $NaHg_2$, NaHg, Na_2Hg; KHg_{11}, KHg_5, KHg_3, KHg_2, KHg; $LiHg_5$, $LiHg_3$, LiHg, Li_3Hg. Ein Teil dieser Verbb. war auf analogem, aber minder empfindlichem Wege durch BERTHELOT aus dem Gang der Verbindungswärmen der Alkalimetalle mit Quecksilber erschlossen worden. Auch die direkten Unterss. von KRAUT und POPP, DE SOUZA und KERP (Z. anorg. Ch. **17**. 284; C. **98**. II. 533) hatten die Existenz eines Teiles der angeführten Verbb. im festen Zustande ergeben. (Z. physik. Ch. **29**. 119—38. 30/5. Königsberg i. Pr. Mathem.-physik. Lab.) BODLÄNDER.

C. Dieterici, *Die Beziehung zwischen osmotischer Arbeit und osmotischem Druck.* Gegen die von NOYES gegebene Ableitung dieser Beziehung (vgl. Z. physik. Ch. **28**. 220; C. **99**. I. 814) erhebt der Vf. hauptsächlich deshalb Widerspruch, weil die von NOYES ersonnene Anordnung zur Berechnung des osmotischen Druckes nicht realisierbar ist. Sie setzt die Möglichkeit ungeheurer negativer Drucke voraus, die bisher nicht erwiesen ist, und kann deshalb zu Berechnungen nicht verwertet werden. Der gegen die Ableitungen des Vf.'s von NOYES gemachte Einwand, dafs darin der die osmotische Arbeit leistende Druck während der Ausdehnung konstant gesetzt werde, während er thatsächlich kleiner wird, ist nicht stichhaltig, weil man die Druckabnahme beliebig klein machen kann. (Z. physik. Ch. **29**. 139—46. 30/5. Hannover. Techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

J. J. van Laar, *Nochmals die Lösungswärme. Letztes Wort zur Erwiderung des Aufsatzes von Herrn Noyes.* (Vergl. Z. physik. Ch. **28**. 431; C. **99**. I. 1014.) NOYES hat seinen Berechnungen statt der theoretischen letzten Lösungswärme, d. h. der Lösungswärme in der nahezu gesättigten Lsg. die praktische integrale Lösungswärme zu Grunde gelegt, „statt der Tangente die Sehne“, u. ist dadurch zu falschen Ergebnissen gelangt. (Z. physik. Ch. **29**. 159—61. 30/5. Utrecht.) BODLÄNDER.

E. H. Archibald, *Über eine Prüfung der nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmten Ionisationskoeffizienten nach der Gefrierpunktsmethode an Lösungen, die Kalium- und Natriumsulfat enthalten.* Um die Ergebnisse der Gefriermethode mit denen der Leitfähigkeitsmethode direkt vergleichen zu können, bestimmte der Vf. die Leitfähigkeiten der Lsgg. von Kalium- und Natriumsulfat bei 0°. Auch bei 18° wurden zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Ionisation Messungen ausgeführt. Der Wert von $\frac{\mu_{18}-\mu_0}{\mu_{18}}$ nimmt bei Kaliumsulfatlsgg. bei zunehmender Verdünnung etwas ab, beim Natriumsulfat etwas zu; die Grenzwerte sind 0,370 und 0,396. Bei beiden Sulfaten ist die Ionisation in konz. Lsgg. bei 0° höher, als bei 18°; in verdünnterer Lsg. ist sie beim Kaliumsulfat bei 0° etwas niedriger, beim Natriumsulfat höher, als bei 18°. Die nach den Gefrierpunktsmessungen des Vf.'s an den Lsgg. der Einzelsulfate bestimmten Ionisationswerte weichen nur wenig von den aus den Leitfähigkeiten bestimmten Werten ab. Beim Kaliumsulfat ist die Abweichung kleiner und teils negativ, teils positiv. Beim Natriumsulfat ist die beobachtete Erniedrigung immer um 1—4% gröfser, als die aus der Leitfähigkeit berechnete. An Mischungen der Salze in verschiedenen Verdünnungen, wobei aber das Verhältnis der Äquivalente immer nahe 1 : 1 war, wurden die Gefrierpunktserniedrigungen bestimmt und mit den nach MAC GREGOR berechneten Ionisationswerten verglichen. Die Abweichungen variierten zwischen +1,4 und —2,5%. (Transactions of the Nova Scotian Inst. of Science **10**. 33—48. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

G. Lunge, *Zwei auffällige Explosionen.* In einer Schweizer Schule erfolgte beim Experimentieren mit Sauerstoff, der aus chlors. Kali entwickelt und in einem vorher vollständig mit W. gefüllten Glasgasometer aufbewahrt wurde, eine sehr heftige Explosion. Der Gasometer hatte, dem Lehrer unbekannt, vorher zu Verss. mit Acetylen gedient, das Sperrw. war nicht erneuert worden und hat vermutlich genügend Acetylen abgegeben, um die Explosion zu ermöglichen. Die Explosion von chlors. Kali in der Fabrik von St. Helens, eine der schlimmsten, die je in Fabriken beobachtet worden sind, ist noch völlig unerklärlich. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 537. 6/6.) WOY.

Anorganische Chemie.

Gerald Stoney, *Die Menge des Sauerstoffs in der Atmosphäre, verglichen mit der in der Erdrinde.* Die Menge des über einem Quadratzentimeter Erdoberfläche

befindlichen Sauerstoffs ist 1033 × 22,2 = 234,5 g. Dieselbe Menge Sauerstoff ist in einer nur 264 cm tiefen Schicht W. vorhanden und in einer noch weniger tiefen Schicht der festen Erdoberfläche. Die Menge des Sauerstoffs in der festen Erdrinde ist, wenn man deren Dicke bei unveränderter Zus. zu 17 englischen Meilen annimmt mehr als 10000-mal so grofs, als die Menge des Sauerstoffs in der Atmosphäre. (Philos. Mag. [5] **47**. 565—66. Juni.) Bodländer.

R. H. Adie, *Notiz über die Reaktionen zwischen Schwefelsäure und den Elementen.* Vf. giebt in einer Tabelle eine Zusammenstellung der Temperaturen, bei denen die Zers. der Schwefels. durch die häufigeren Elemente beginnt. Die S. wird von den meisten Elementen zers. unter B. von schwefliger S. und Wasserstoff. In jeder Gruppe von Elementen wird die Zersetzungstemperatur um so niedriger, je höher das Atomgewicht wird. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 132—33. 24/5.) Posner.

J. H. Kastle, *Über die Farbe von Brom- u. Jodverbindungen.* Die Zusammenstellung zahlreicher Halogenverbb. ergiebt, dafs Brom und Jod einer grofsen Anzahl von Verbb. eine charakteristische Farbe erteilen. Dies kann eine konstitutive Wirkung sein, kann aber auch von der Dissociation einer kleinen Menge Substanz herrühren. Vf. scheint letzterer Annahme den Vorzug zu geben. (Amer. Chem. J. **21**. 398—413. Mai [Februar]. Lexington. State College of Kentucky.) Posner.

Paul C. Freer und **George O. Higley**, *Die Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure. 4. Die Reduktion der Salpetersäure durch Silber.* Beim Auflösen von Eisen in Salpeters. treten als Reduktionsprodd. Stickstoffdioxyd, -oxyd, -oxydul, freier Stickstoff und Ammoniak auf, und zwar in wechselnden Mengen je nach der Menge der angewandten S. Es scheint, dafs das Stickstoffoxyd nur als sekundäres Prod. der Zers. des Dioxyds auftritt. Ähnlich wirken Silber u. Kupfer ein, wie die Kurven im Original zeigen. Die Vff. geben für die Art der Einw. folgende Theorien: 1. Das Metallatom nimmt von einem Wasserstoffion eine positive Ladung auf, u. der hierdurch naszent werdende Wasserstoff bewirkt die Reduktion des auftretenden Stickstoffdioxyds. — 2. Die Metallatome wirken gemeinschaftlich mit dem Wasserstoff auf das Dioxyd, bilden W. und Metalloxyd, und letzteres neutralisiert Salpeters. unter Nitratbildung. Um zu entscheiden, ob der Wasserstoff das reduzierende Agens ist, wurden elektrolytische Verss. angestellt.

5. und 6. *Die Elektrolyse der Salpetersäure.* Diese Verss. zeigen, dafs Silber, Kupfer, Eisen und elektrolytischer Wasserstoff fast dieselbe Wirkung auf konz. Salpeters. ausüben, nämlich fast nur Stickstoffdioxyd bilden. In Bezug auf ihre Wirkung auf verd. S. ordnen sich die Metalle Silber, Kupfer, Blei u. Eisen nach der Potentialreihe. Die Wirksamkeit des elektrolytischen Wasserstoffs hängt in bemerkenswertem Mafse von dem Material der Elektrode ab, auf der er in Freiheit gesetzt worden ist. Die Verschiedenheit der elektrolytischen Zers. bei Verwendung von Blei-, bezw. Silberelektroden zeigte, dafs nicht nur der Wasserstoff die Reduktion bewirkt, so dafs die Theorie vom naszenten Wasserstoff nicht haltbar erscheint. (Amer. Chem. J. **21**. 377—92. Mai [Januar]. Ann Arbor.) Posner.

S. Tanatar, *Über das Hydroxylamin.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 383 bis 386. — C. **99**. I. 600.) Dauge.

L. Marino, *Über die oxydierende Wirkung des Hydroxylamins.* Bezugnehmend auf die Publikation Tanatar's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 241; C. **99**. I. 600) und Raschig's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 394; C. **99**. I. 725) bemerkt Vf., dafs Piccini schon 1895 (L'Orosi **18**. 258; C. **96**. I. 19) eine anorganische Oxydationsrk. des Hydroxylamins, die Umwandlung des V_2O_3 in V_2O_4 durch Hydroxylamin in Schwefels.-Lsg. beschrieben und sich das weitere Studium ähnlicher Oxydationrkk. vorbehalten habe. Vf. teilt

weiter mit, dafs er seit einiger Zeit mit derartigen Unterss. beschäftigt sei und u. a. bei der Einw. von Hydroxylamin auf SO_2 in Übereinstimmung mit den Resultaten von RASCHIG *Amidosulfonsäure* erhalten habe. (Z. anorg. Ch. **20**. 452. 31/5. Florenz. Pharm. chem. Labor. des Istituto di Studi suq.) DÜSTERBEHN.

L. Vanino, *Zur Darstellung von rauchender Salpetersäure.* Läfst man *Formaldehyd* auf konz. Salpeters. einwirken, so entwickeln sich unter stürmischer Rk. reichliche Mengen von Stickstoffdioxyd. Zur *Darstellung rauchender Salpetersäure* kann man die entweichenden Gase in Salpeters. auffangen, noch bequemer ist es jedoch, Formalith, d. h. mit Formaldehyd getränkte Kieselguhr, in Salpeters. einzutragen und nach dem Ablauf der Rk. die entstandene rote S. abzugiefsen. — Chlorwasser verzögert die Rk. sehr stark, H_2O_2 scheint sie vollständig zu verhindern; auf Königswasser wirkt Formaldehyd nur langsam ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1392—93. 12/6. [28/4.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

S. Tanatar, *Eine neue Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure.* Durch Einw. von *Hydrazin* auf *Chlorstickstoff* ist die *Stickstoffwasserstoffsäure*, $\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix}\!\!>\!NH$, leicht und mit guter Ausbeute erhältlich, wenn man in einem Scheidetrichter wss. Hydrazinlsg. mit einer 3,3%ig. Lsg. von NCl_3 in Bzl. (vgl. HENTSCHEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1434. 2642; C. **97**. II. 175; **98**. I. 12) öfter durchschüttelt und die Fl. durch Zufügen kleiner Portionen 10%ig. Natronlauge dauernd stark alkalisch erhält. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1399—1400. 12/6. [3/5.] Chem. Lab. d. Neuruss. Univ. Odessa.) STELZNER.

J. H. Kastle u. W. A. Beatty, *Über die Dissociation von Phosphorpentabromid in organischen Lösungsmitteln.* Manche Bromverbb., die in festem Zustande gelb sind, lösen sich in indifferenten organischen Lösungsmitteln mit rotgelber, bromähnlicher Farbe, was zu der Vermutung führte, dafs dieselben in solcher Lsg. dissociiert wären. Die Lsgg. wurden kolorimetrisch mit solchen von freiem Brom verglichen. Es zeigte sich bei Lsgg. in CS_2 u. CCl_4, dafs die Dissociation rasch einen Grenzwert erreicht. (Amer. Chem. J. **21**. 392—98. Mai [Februar]. Lexington. State College of Kentucky.) POSNER.

Otto Klenker, *Studien über Antimonpentasulfid.* (Schlufs von J. pr. Chem. [2] **59**. 150; C. **99**. I. 818.) Durch eine grofse Reihe von Verss., Fällung von fünfwertigem Antimon aus Lsg. verschiedenster Art, bei verschiedenen Temperaturen erhielt Vf. hell- bis dunkelbraune, rote und orange Ndd., die alle amorph sind; aus neutraler u. saurer Lsg. sind sie flockig u. setzen sich zu Boden, aus alkal. Lsg. sind sie sandig und setzen sich nicht zu Boden. Nach dem Trocknen sind die ersteren glänzend, spröde, elektrisch, nicht hygroskopisch, die letzteren glanzlos, nicht spröde oder elektrisch und hygroskopisch. An Schwefelkohlenstoff geben sie alle mehr oder weniger Schwefel ab, so dafs ein *Antimonpentasulfid* auf diesem Wege nicht zu erhalten ist. Im einzelnen ergab sich: 1. Die aus verhältnismäfsig stark alkal. Lsg. gefällten Ndd. sind ausschliefslich ein Gemenge von der Zusammensetzung $Sb_2S_3 + S_2$. Durch CS_2 extrahiert, hinterlassen sie reines Sb_2S_3 (mit 28,6% S.). 2. Mit abnehmender Alkalität nimmt der Gehalt an Sb_2S_5 zu (aus neutraler Fl. Präparate mit bis 32,5% gebundenem Schwefel). 3. Eine weitere Zunahme an Sb_2S_5 ergiebt sich beim Fällen aus saurer Lsg. Bei etwa 12% freier Salzsäure ist das Maximum von gebundenem Schwefel (38,14%; Sb_2S_5 verlangt 40%). Bei weiterer Steigerung der Salzs. nimmt das Trisulfid wieder zu; bei 27,69% HCl fällt überhaupt keine Antimonschwefelverb. mehr. 4. Aus SCHLIPPE'schem Salz fällt durch verd. SS. ein Gemenge von Sb_2S_3 u. S mit wechselndem Gehalt an Sb_2S_5. 5. Aus saurer Lösung bei ca. 75° fällt fast

nur ein Gemenge von $Sb_2S_3 + S_2$. Der Gehalt an Trisulfid ist abhängig von der Temperatur, dem Prozentgehalt an freier S. und der Berührungsdauer des Nd. mit der sauren Fl. 6. Sb_2S_5 wird durch CS_2 u. andere unter 100° sd. Lsg.-Mittel selbst in der Wärme nicht oder nur ganz unbedeutend zers. — Aus einer Arsensäure-Lsg. fällt bei Ggw. von Salzs. bei 70° reines Sb_2S_5 (vergl. BUNSEN, LIEBIG's Ann. **192**. 319; BRAUNER und TOMICEK, Monatshefte f. Chemie **8**. 607; MC KAY, Z. anal. Ch. **27**. 632); beim Antimon resultiert das Trisulfid, weil das Sb_2S_3 bei dieser Temp. in der Salzs. l. ist; ebenso sind die Ndd. aus schwefelsaurer oder weinsaurer Lsg. immer trisulfidhaltig.

Die Gemische $Sb_2S_5 + Sb_2S_3 + S_2$ geben, in Natronlauge gelöst, vor dem Extrahieren keine Antimonoxydrk. mit ammoniakalischer Ag-Lsg., weil $Sb_2S_3 + S_2$ beim Lösen in Natronlauge sich wie Sb_2S_5 verhält. Nach dem Extrahieren mit CS_2 tritt die Schwarzfärbung auf. Zur analytischen Bestimmung eignet sich natürlich Sb_2S_5 nicht, sondern Sb_2S_3 oder Sb_2O_4 (vgl. BRUNK, Z. anal. Ch. **34**. 171). (J. pr. Chem. [2] **59**. 353—433. 15/5. Lab. d. chem. Fabrik Heufeld in Oberbaiern.) RASSOW.

O. Boudouard, *Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Metalloxyden.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 463—65. 20/5. — C. **99**. I. 962.) HESSE.

O. Boudouard, *Über die Zersetzung der Kohlensäure in Gegenwart von Kohlenstoff.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 465—67. 20/5. — C. **99**. I. 962.) HESSE.

L. Staudenmaier, *Verfahren zur Darstellung von Graphitsäure.* Der Vf. hat vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1481; C. **98**. II. 258) mitgeteilt, daſs man durch Oxydation von Graphit mit $KClO_3$ in einer Mischung von konz. Schwefels. u. Salpeters. und Einw. von $KMnO_4$ auf das so gewonnene grüne Zwischenprod. die bisher sehr schwer zugängliche *Graphitsäure* relativ bequem darstellen kann. Er giebt jetzt genaue Anweisungen, wie man unter Verwendung verschiedener Graphitsorten die S. als Vorlesungsversuch und auch in groſsen Quantitäten bereiten kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1394—99. 12/6. [1/5.] Chem. Lab. d. kgl. Lyceums. Freising b. München.) STELZNER.

S. Tanatar, *Notiz über Perborate.* Zu der Arbeit (Z. physik. Ch. **26**. 132; C. **98**. II. 171) wird nachgetragen, daſs Perborate auch bei Ausschluſs von CO_2 sich innerhalb eines Jahres merklich — das Natriumsalz zu 30%, das Ammoniumsalz fast völlig — zersetzen. Durch Elektrolyse, Hypochlorite und Kobaltoxyd werden die Perborate unter Entw. von O_2 zersetzt. Ozon und Chlor bewirken keine B. von Perboraten aus Boraten. (Z. physik. Ch. **29**. 162. 30/5. Odessa.) BODLÄNDER.

E. Schlumberger, *Über die kondensierten Metallhydrate.* Veranlaſst durch die Mitteilungen von WYROUBOFF und VERNEUIL (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 118; C. **99**. I. 726) weist der Vf. darauf hin, daſs er in einer früheren Arbeit (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**. 41; C. **95**. I. 420) bereits über analoge Erscheinungen berichtet habe. Anstatt „Polymerisation" (WYROUBOFF und VERNEUIL) will der Vf. das Wort „Kondensation" für diese Erscheinung wählen, weil die meisten der von WYROUBOFF und VERNEUIL beobachteten Erscheinungen von einer Wasserabspaltung begleitet sind und daher das kondensierte Hydrat nicht mehr dieselbe Zus. wie das ursprüngliche Hydrat zeigt.

Vf. hat in seiner früheren Arbeit ferner dargelegt, daſs die kondensierten Hydrate eine andere Sättigungskapazität als die normalen Hydrate besitzen. Hieraus ergiebt sich aber nicht eine „neue Auffassung über die Basizität der Salze (WYROUBOFF und VERNEUIL), sondern diese Thatsache ist durch die allgemein anerkannten Theorien vollkommen erklärbar. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 467—68. 20/5.) HESSE.

Robert Funk, *Über die Löslichkeit einiger Metallnitrate.* Vf. hat die Löslichkeit des Mg-, Zn-, Mn-, Fe-, Co-, Ni- u. Cu-Nitrats bestimmt, u. zwar ist auſser den bei

mittlerer Temperatur mit 6 Mol. W. krystallisierenden Hydraten $Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$ (F. 90°), $Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$ (F. 36,4°), $Mn(NO_3)_2 + 6H_2O$ (F. 25,8°), $Fe(NO_3)_2 + 6H_2O$ (F. 60,5°), $Co(NO_3)_2 + 6H_2O$ (F. 56°), $Ni(NO_3)_2 + 6H_2O$ (F. 56,7°) u. $Cu(NO_3)_2 + 6H_2O$ (F. 26,4°) auch eine Reihe wasserärmerer u. wasserreicherer Hydrate in dieser Richtung geprüft worden. Wasserärmere Hydrate mit 3 Mol. Krystallw. konnten isoliert werden beim Zn, strahlenförmig gruppierte Nadeln, F. 45,5°, beim Mn, schwach rötliche Nadeln, F. 35,5°, beim Co, grofse, rhombische Tafeln, F. 91°, beim Ni, grofse, rhombische Tafeln, F. 95°, u. beim Cu, schöne Säulen, F. 114,5°. Sämtliche Nitrate, mit Ausnahme des Mn-Nitrats, dessen wasserreicheres Hydrat sich anscheinend während seiner ganzen Existenz in einem labilen Zustand befindet, bilden bei niedriger Temperatur, unterhalb —10°, wasserreichere Hydrate mit 9 Mol. W. Ebenso verhält sich das Cd-Nitrat, so dafs der Anschlufs des Cd an die Metalle der Zink-Eisengruppe gerechtfertigt erscheint, obgleich das Cd-Nitrat bei mittlerer Temperatur mit 4 Mol. W., strahlig zusammengehäufte Säulen u. Nadeln, F. 59,5°, krystallisiert u. ein wasserwärmeres Hydrat mit 2 Mol. W., kleine Nadeln, F. jenseits 130° unter Zers., bildet, und die Darst. eines Nitrats mit 6 Mol. W. nicht gelang.

Die Löslichkeit der Hydrate ist bis zu den Temperaturgrenzen ihrer Bestimmbarkeit verfolgt und den Ursachen etwaiger Unterbrechungen der Kurven besondere Beachtung geschenkt worden. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt u. aufserdem in Kurvenbildern wiedergegeben worden. Aus den Kurven geht hervor, dafs die analogen Nitrate von Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni u. Cu in der Modifikation mit 6 Mol. W. analoge Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Das Mg einerseits u. das Cu andererseits zeigen die stärksten Abweichungen; das erstere hat eine besonders flache, das letztere eine besonders steile Löslichkeitskurve. In den Fällen, wo das Hexahydrat wasserfreies Salz aufzulösen vermag, welche Lsgg. beim Abkühlen wiederum Krystalle des Hexahydrats abscheiden u. demnach Lsgg. des letzteren von einer noch gröfseren Konzentration, als sie dem geschmolzenen Hexahydrat entspricht, vorstellen, besitzt die Kurve eine am F. des Hexahydrats beginnende rückläufige Fortsetzung, die von der Kurve des wasserärmeren Hydrats geschnitten wird. Für ein ansehnliches Temperaturintervall lassen sich die gesättigten Lsgg. der Hexahydrate mit grofser Annäherung durch folgende Formeln ausdrücken: $Mg(NO_3)_2 + (12{,}269 - 0{,}06449\,t)\,H_2O$ (zwischen — 18 u. + 80°), $Zn(NO_3)_2 + (11{,}062 - 0{,}11046\,t)\,H_2O$ (zwischen — 18 und + 25°), $Mn(NO_3)_2 + (9{,}763 - 0{,}13128\,t)\,H_2O$ (zwischen — 29 und + 18°), $Fe(NO_3)_2 + (14{,}198 - 0{,}11242\,t)\,H_2O$ (zwischen —9 u. +24°), $Co(NO_3)_2 + (12{,}183 - 0{,}10177\,t)\,H_2O$ (zwischen — 21 u. + 41°), $Ni(NO_3)_2 + (12{,}886 - 0{,}11355\,t)\,H_2O$ (zwischen — 21 u. + 41°).

Von einer Reihenfolge der Hexahydrate, angeordnet nach ihrer Löslichkeit, kann nur unter Berücksichtigung der Vergleichstemperatur gesprochen werden, da mit wechselnder Temperatur auch die Reihenfolge eine andere wird, z. B.:

für 20°: Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Mg, Fe.
für 0°: Mn, Zn, Mg, Co, Ni, Cu, Fe.

Denkt man sich jedoch die Löslichkeitskurven der Hexahydrate über — 20° hinaus geradlinig verlängert, so schneidet die Magnesiumnitratkurve die des Mangannitrats bei — 39°; das Mg-Salz ist hier das löslichste u. das Cu-Salz hat sich dem unteren Ende der Skala genähert, so dafs folgende Reihe entsteht: Mg, Mn, Zn, Co, Ni, Fe, Cu. (Z. anorg. Ch. **20**. 393—418. 31/5. Charlottenburg Physikal.-techn. Reichsanstalt.) DÜSTERBEHN.

J. Formánek, *Über die Verarbeitung des Lepidoliths.* Zur Gewinnung von Cäsium und Rubidium hat Vf. 100 kg fein gepulverten mährischen Lepidoliths in eisernen Pfannen mit konz. Schwefels. zersetzt, in Bleipfannen abgedampft, mit W. aufgenommen, die sich ausscheidenden Alaune von K, Cs u. Rb mehrfach umkrystalli-

siert, durch Barythydrat gefällt, den Überschufs dieses und den Hauptteil der Thonerde durch CO_2 fortgeschafft, die mit Oxals. neutralisierte Lsg. bis eben zum Beginnen einer Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten schied sich der Hauptteil des K aus. Aus dem Rest wurde das K weiter durch fraktionierte Krystallisation abgetrennt und auch Rb u. Cs voneinander hierdurch geschieden. (Österr. Chemiker-Ztg. **2.** 309—12. 1/1. Lab. der k. k. böhm. allg. Lebensmittel Unters.-Anstalt in Prag.) WOY.

A. E. Menke, *Das spezifische Gewicht des Cäsiums.* SETTELER bestimmte vor einigen Jahren die D. des Cäsiums zu 1,88. Vf. hat diese Bestimmungen mit gröfseren Mengen Metall, das nach der Methode von ERDMANN und MENKE (C. **99.** I. 962) gewonnen war, wiederholt u. im Mittel von sechs Bestimmungen die D. 2,40003 gefunden. Durch dieses Resultat wird der Wert für das Atomvolum von 70,6 auf 55,3 reduziert, der zwar den grofsen Abfall in der Atomvolumkurve vom Cs zum Ba aufhebt, jedoch die Symmetrie der Vertikalreihe stört. Vf. vermutet daher, dafs die D. des Rb nicht richtig bestimmt ist, und wird diesen Wert noch auf seine Richtigkeit prüfen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21.** 420—21. Mai. Berlin. Univ.) DÜSTERBEHN.

José Rodriguez Mourelo, *Über die Einwirkung des Mangans auf die Phosphoreszenz des Strontiumsulfids.* Vf. zeigt, dafs, ebenso wie durch Wismutsubnitrat, auch durch Lösen von Mangancarbonat in Schwefelstrontium letzterem die Eigenschaft erteilt wird, mit einer sehr hellen, grünen Nüance zu leuchten, wenn das Gemisch 3 Stdn. auf lebhafte Rotglut erhitzt wird. Diese Zeit ist notwendig, damit sich die Leuchteigenschaft mit grofser Intensität entwickelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128.** 1239—41. [15/5.*] Madrid. Ecole centrale des Arts et Métiers. HESSE.

Alfred Ditte, *Über die Eigenschaften und die Anwendungen des Aluminiums.* (Ann. Chim. Phys. [7] **17.** 145—73. Juni. — C. **99.** I. 166. 517. 556. 963. 1100.) HESSE.

James Locke u. **Gaston H. Edwards**, *Über die Bildung von Kalium-β-ferricyanid durch die Einwirkung von Säuren auf das normale Ferricyanid.* Die Vff. haben früher (Amer. Chem. J. **21.** 193; C. **99.** I. 964) die B. des β-Ferricyanids der oxydierenden Einw. des Kaliumchlorats zugeschrieben, es hat sich aber jetzt gezeigt, dafs nur die Salzs. in Wirksamkeit tritt, u. dafs sich das Isomere mehr oder weniger leicht bei Einw. jeder S. auf Kaliumferricyanid bildet. Die katalytische Wirkung der verschiedenen SS. scheint hierbei direkt von dem Grad ihrer Ionisation abzuhängen. (Amer. Chem. J. **21.** 413—18. Mai [Februar]. New-Haven.) POSNER.

J. A. Müller, *Über die Theorie der Einwirkung des Kohlenoxyds auf gelöstes Ferrocyankalium.* Wird bei der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **126.** 1421; C. **98.** II. 472) beschriebenen Darst. des *Kaliumcarbonylferrocyanürs* eine gröfsere Menge CO angewandt, so wächst die Ausbeute. Bei Anwendung von 3,2 Mol. CO z. B. werden 98% der Theorie erhalten. Man könnte daraus schliefsen, dafs die Rk. durch die umgekehrte Rk. begrenzt würde. Wie einige vom Vf. mitgeteilte Verss. beweisen, spielt die umgekehrte Rk. nur eine sehr geringe Rolle bei der Begrenzung der B. der Carbonylverb. Dagegen wirkt eine nach der Gleichung:

$$4K_3Fe(CN)_5CO + 4H_2O = 3K_4Fe(CN)_6 + 4CO + Fe(HCO_2)_2 + 2NH_3$$

verlaufende Rk. begrenzend auf die B. des Kaliumcarbonylferrocyanürs ein. Wird aber eine Ferrocyankaliumlsg. in Ggw. eines genügend grofsen Überschusses von CO erhitzt, so verwandelt sich das Salz quantitativ in die Carbonylverb. Der geringen Beständigkeit der Ferrocyankaliumlsg. in Ggw. von überschüssigem CO bei 130—135° ist die B. der Carbonylverb., welche aber nur in Ggw. von CO erfolgt, zuzuschreiben. Bei der Rk. wird eine CNK-Gruppe hydrolysiert und durch 1 Mol. CO substituiert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21.** 472—75. 20/5.) HESSE.

J. A. Müller, *Über die Trennung der Ferrocyanüre von den Carbonylferrocyanüren und über die Bestimmung dieser Verbindungen.* I. Bestimmungen. a. *Ferrocyanüre.* Eine mit HNO_3 oder Eg. schwach angesäuerte Lsg. von 4—5 g Ferrocyanür in 1 l W. wird mit Pb-Nitrat oder -Acetat versetzt, bis kein Nd. mehr entsteht. Der nach 12 Stdn. filtrierte u. getrocknete Nd. wird mit einem Gemisch von 5 Vol. konz. H_2SO_4 und 3 Vol. W. bis zur Entfernung der gesamten H_2SO_4 erhitzt, dann bis zur Rotglut geglüht u. nach dem Abkühlen das bei der Operation erhaltene Gemenge von Bleisulfat und Eisenoxyd gewogen. Dieselben Operationen werden mit dem Filter u. dem anhaftenden Nd. vorgenommen. In letzterem Falle wird die Behandlung mit H_2SO_4 zweimal vorgenommen. Durch Multiplikation des Gewichtes des Bleisulfats und Eisenoxyds mit dem Faktor 0,5378 erhält man das Gewicht des entsprechenden Kaliumferrocyanürs. — b. *Carbonylferrocyanüre.* Die mit Eg. angesäuerte, verd. Lsg. wird mit Cu-Acetat gefällt, der Nd. nach einem Tage filtriert und gewaschen, zusammen mit dem Filter in einer geräumigen Platinschale mit der oben angegebenen verd. H_2SO_4 erst schwach und dann stärker bis zur Rotglut erhitzt. Durch Lösen des Rückstandes in HCl, Fällen des Cu als Sulfid, Umwandeln nach Rose in Sulfür u. Multiplikation des Gewichtes des erhaltenen Cu_2S mit 2,7807 erhält man das Gewicht des entsprechenden Kaliumcarbonylferrocyanürs.

II. Trennung. Kaliumcarbonylferrocyanür wird in verd. Lsg. durch Bleiacetat nicht gefällt, Kaliumferrocyanür dagegen quantitativ gefällt. Bei Ggw. von Kaliumcarbonylferrocyanür in der Kaliumferrocyanürlsg. wird aber auch durch den Nd. des Bleiferrocyanürs ein Teil der Carbonylverb. mitgerissen. Die Trennung der beiden Verbb. gelingt aber in folgender Weise: Eine Lsg. von 4—5 g der Ferrocyanüre in 1 l W. wird mit 8—10 g Essigs. und dann mit überschüssigem Pb-Acetat versetzt. Nach zwei Tagen wird die klare Lsg. sorgfältig abpipettiert und das Filtrat mit Cu-Acetat versetzt. Der Bleind. wird dann in reiner NaOH gel., die Lsg. unter Umrühren in verd. Essigs. eingetragen, der Nd. nach eintägigem Absetzenlassen noch zweimal derselben Behandlung unterworfen u. dann, wie oben unter a. beschrieben, bestimmt. Die bei jeder Fällung erhaltene Lsg. wird mit Cu-Acetat gefällt und der Nd. des Kupfercarbonylferrocyanürs nach b. bestimmt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21. 475—77. 20/5.) Hesse.

Hermann S. Schultze, *Über die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink.* Bei der Elektrolyse von geschmolzenem $ZnCl_2$ zur Abscheidung reinen Zn nach Richard Lorenz beobachtete man zu Beginn der Elektrolyse zwei auffallende Erscheinungen, eine Wasserstoffentw. und die Abscheidung einer blaugrauen Substanz. Sobald die Wasserstoffentw. beendet war, hörte auch die zweite Erscheinung auf. Die Wasserstoffentw. wurde von Lorenz durch einen Wassergehalt des geschmolzenen $ZnCl_2$ erklärt, das selbst durch Erhitzen auf 500° nicht vollständig entwässert werden könne, die zweite Erscheinung aber von ihm nicht weiter beachtet, da er stets mit unreinem $ZnCl_2$ gearbeitet hatte. Die B. des blaugrauen Nd. trat jedoch, wie sich später herausstellte, auch bei einigen reinsten Handelsmarken auf, andere wieder zeigten sie nicht. In dem Glauben, dafs die positive Kohleelektrode, die durch das Cl stark angegriffen wurde, an der Verunreinigung die Hauptschuld trage, wollte Vf. den Übelstand durch Anwendung einer Zinkanode während des Entwässerungsprozesses vermeiden. Er bemerkte indessen, als er ein Stückchen reinsten Zinks in den geschmolzenen Elektrolyten eintauchte, die gleiche Erscheinung, wie bei der Elektrolyse. Unter lebhafter Wasserstoffentw. überzog sich das Zn mit einer weifsen Kruste, die schliefslich eine graublaue Farbe annahm.

Bei der weiteren Unters. dieser Erscheinung, an der also die Kohle keine Schuld tragen konnte, ergab sich, dafs bei der Elektrolyse eines wasserhaltigen $ZnCl_2$ alles im Anfang abgeschiedene Zn dazu benutzt wird, das vorhandene W. im Sinne der

Gleichung $Zn + H_2O = ZnO + H_2$ zu zers. unter B. von ZnO. Aus den bezüglichen Verss., deren Anordnung im Original genau beschrieben ist, geht he dafs, während im Anfang die Reaktion wirklich in diesem Sinne verläuft, also reines ZnO bildet, später fein verteiltes Zn in den Niederschlag übergeht, durch sich auch die gleichzeitig von weifs durch braun in graublau übergeh Farbe des letzteren erklärt. Die Thatsache, dafs es im Handel reinstes Z gab, das bei der Elektrolyse keine Zinkoxydb. zeigte, erklärte sich durch einen Gehalt dieser Präparate an Stelle des Wassergehaltes der anderen. Sorgt man dafür, dafs beim Einkochen der $ZnCl_2$-Lsg. zur Trockne durch Zusatz überschü HCl alles hydratisch gebundene W. durch HCl ersetzt wird, so wird die Zinko bei der Elektrolyse vermieden und letztere ohne Schwierigkeit ausgeführt w können. Das durch die Elektrolyse gewonnene Zn ist absolut rein, es ersta prachtvoll glänzenden, sechsseitigen Krystallflächen. (Z. anorg. Ch. **20.** 323—32. [März.] Zürich. Elektrochem. Lab. d. eidgen. Polytechn.). DÜSTERBE

Hermann S. Schulze, *Über das Leitvermögen von geschmolzenem Chlo* Die Angaben über das Leitvermögen des geschmolzenen $ZnCl_2$ weichen sehr erh voneinander ab. Vf. hat diese Frage von neuem geprüft u. das Leitvermöge ganz reinem, trocknem $ZnCl_2$ bestimmt. Die Temperatur wurde durch ein Th element ermittelt u. alle 10 Minuten der Widerstand mittels Wechselstromes WHEATSTONE'schen Brücke gemessen u. das Minimum durch das Telephon er Die Widerstandskapazität des Gefäfses wurde vorher und nachher mittels $^1/_{50}$ KCl-Lsg. bestimmt u. aus beiden jedesmal gut übereinstimmenden Werten das genommen. Die erste Beobachtungsreihe wurde mit Pt-Elektroden zwischen 244°, die zweite u. dritte Beobachtungsreihe mit Ag-Elektroden ausgeführt, un die zweite von 531 bis 261° u. die dritte von 580 bis 250°. Hierbei konnte z der F. des angewandten $ZnCl_2$ zu 290 u. 297° beobachtet werden. Die erha hier im Auszug wiedergegebenen Werte für das Leitvermögen des geschm $ZnCl_2$ (*k* ausgedrückt in Ohm u. cm.):

t	*k*	*t*	*k*	*t*	*k*	*t*	*k*
700	0,460	550	0,180	400	0,026	250	0,000026
650	0,354	500	0,104	350	0,0088		
600	0,279	450	0,057	300	0,00186		

lassen erkennen, dafs die Leitfähigkeit des $ZnCl_2$ sich mit der Temperatur ordentlich stark ändert, u. zwar um so stärker, je tiefer die Temperatur sinl älteren Beobachtungen von BRAUN u. von GRAETZ lassen sich unter Berücksic des vom Vf. um 30° höher gefundenen F. des $ZnCl_2$ mit den vom Vf. bei 300° beobachteten Werten recht wohl vereinigen, während der von FOUSSEI fundene Wert viel zu hoch ist. (Z. anorg. Ch. **20.** 333—39. 17/5. [März.] Elektrochem. Lab. d. eidgen. Polytechn.) DÜSTER

Theodore William Richards und **Allerton Seward Cushman**, *Revi Atomgewichtes von Nickel. II. Mitteilung. Die Bestimmung des Nickels im bromid.* Die Weiterführung der Unterss. (Proc. Amer. Acad. **33.** 97; C. **9** hatte den doppelten Zweck, die Reindarst. des Materials weiter zu studieren Analyse des Nickelbromids insofern zu vervollständigen, als nunmehr direk das im Nickelbromid enthaltene Ni, als auch das Br bestimmt wurde. stimmung des Ni im Nickelbromid wurde letzteres durch feuchten H reduzi reduzierte, schwammförmige Ni enthielt keine wägbaren Mengen von okkl H. Zu den Verss. über die Reinheit des Materials ist zu bemerken, dafs das bei der letzten Operation, der Überführung des Ni in Nickelbromid, die im I rohr vorgenommen werden mufste, eine Verunreinigung von etwa $^1/_{10}$% N

nahm. Daher müssen die früher veröffentlichten Resultate eine geringe Korrektion erhalten, und zwar mufs zu den angegebenen Atomgewichten 0,015 addiert werden. Die Menge des im reduzierten, schwammförmigen Ni enthaltenen NaBr wurde durch Auswaschen des Ni mit W. u. Ausfällen des gel. NaBr durch $AgNO_3$ bestimmt. Hierbei stellte sich heraus, dafs durch die Einw. d. W. geringe Mengen des Ni als kolloidales Hydroxyd mit in Lsg. gingen. Charakteristisch für die Ni-Haloide ist die durch sie hervorgerufene schöne rosa Flammenfärbung. — Die aus den Analysen sich ergebenden Atomgewichtswerte schwankten zwischen 58,696 u. 58,719 u. betrugen im Mittel von acht Analysen 58,709. Den Schlufs der Abhandlung bildet eine kurze, kritische Zusammenstellung der zur Bestimmung des Atomgewichts des Ni bisher angewendeten Methoden. (Proc. Amer. Acad. **20**. 352—76. 17/5. [22/10. 1898.] Cambridge Mass.; Z. anorg. Ch. **20**. 352—76.) Düsterbehn.

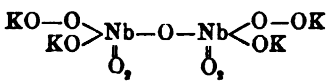
V. **Thomas**, *Über die gemischten Halogensalze des Bleis.* Die *Bleichlorobromide* können 1. durch Einw. der Hydrazide auf Bleihalogenverbb., 2. durch Lsg. von $PbCl_2$ in einer Lsg. des Bromids, 3. durch Einw. von Alkalichloriden und -bromiden auf Bleibromid u. -chlorid und 4. durch Einw. von Br auf die Chlorojodide gewonnen werden. Die beiden ersten Methoden geben keine guten Resultate. Mischt man aber z. B. 5 g $PbCl_2$ mit 1 g KBr und 250 g H_2O, so entsteht das Bleichlorobromid, $3PbCl_2 \cdot PbBr_2$, l. in W., zers. in verd. wss. Lsg., unl. in k. A., wl. in sd. A. Verwendet man Lsgg., welche reicher an Chloriden sind, z. B. auf 4 g $PbCl_2$ 24 g NH_4Cl, so entstehen keine gemischten Halogensalze. — Bei Einw. von Brom auf PbJCl entsteht das entsprechende Bleichlorojodid, PbBrCl, weifse, lichtbeständige Nadeln, welche beim Kochen mit HJ leicht in das Jodid verwandelt werden. — Die *Bleibromjodide* bilden sich unter analogen Bedingungen. HJ verwandelt Bleibromid schnell in Jodid. Bleijodid wird, obwohl es ll. in HBr ist, von dieser S. nur sehr langsam angegriffen. Kocht man die Lsg., so erhält man beim Abkühlen zuerst stark jodhaltige Krystallkrusten, später scheiden sich gelbgrüne Nadeln, deren Zus. zwischen PbBrJ u. $PbBr_2$ schwankt, aus. — Löst man Bleijodid bis zur Sättigung in einer wss. Lsg. von Bleibromid auf, so gewinnt man beim Abkühlen Krystalle von der Formel $3PbBr_2 \cdot PbJ_2$. Dieselbe Verb. entsteht, wenn 5 g $PbBr_2$ u. 1 g KJ mit 250 g H_2O erwärmt werden. Über 65° scheiden sich dann die Krystalle gleichzeitig mit PbJ_2 aus. Zwischen 65° u. 50° scheidet sich die reine Verbindung $2PbBr_2 \cdot PbJ_2$ aus. Bei niedrigerer Temper. wächst der Bromgehalt der Krystalle bis zur Grenzzus. $PbBr_2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1234—36. [15/5.*].) Hesse.

H. **Pélabon**, *Über die Dissociation des Quecksilberoxyds.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 468—72. 20/5. — C. **99**. I. 1010.) Hesse.

A. **Lottermoser**, *Zur Kenntnis kolloidaler Metalle (koll. Bi und Cu).* Zur Reduktion wurde verwendet eine mit Ammoncitrat versetzte und mit NH_3 neutralisierte Lsg. von $SnCl_2$. Die Lsgg. von $Bi(ONO_2)_3$ und $CuCl_2$ wurden ebenfalls mit Ammoncitrat versetzt und mit Ammoniak schwach alkal. gemacht. Aus der Bi-Lsg. fällt langsam in der Kälte, schneller beim Erhitzen, ein feiner, schwarzbrauner Nd., *Koll. Bi*, das in W. l. ist und aus dieser Lsg. durch Alkalien oder NH_3 kolloidal, durch Salze oder SS. aber metallisch gefällt wird. Bei der Cu-Lsg. entsteht zuerst eine weifse Trübung, die schnell gelb, rot und schliefslich schwarz wird. Das *koll. Cu* ist in W. mit schwarzroter Farbe l.; die Lsg. oxydiert sich schnell an der Luft. Alle durch Zinnoxydulsalze gewonnenen Ndd. enthalten *kolloidale Zinnsäure*, von der sie sich nicht befreien lassen. (Vgl. Cassius Goldpurpur.) So auch das kolloidale Hg (J. pr. Chem. [2] **57**. 484; C. **98**. II. 470). Bei der Darstellung von kolloidalem Ag mit Stannosalz wird ein analoges Gemenge mit koll. Zinns. erhalten. Wird fortgesetzt. (J. pr. Chem. [2] **59**. 489—93. 15/5. Dresden. Org. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.) Rassow.

Ed. Defacqz, *Über eine neue Darstellung und über einige neue Eigenschaften des Wolframpentabromids.* Darst.: In ein Glasrohr wird ein Schiffchen mit reinem Wolframhexachlorid eingeführt, der App. mit HBr gefüllt und auf 300° erhitzt. Das auf diesem Wege gewonnene Wolframpentabromid ist eine in Nadeln krystallisierende, hygroskopische Substanz, raucht an der Luft, ist l. in CCl_4, Chlf., Bromoform, absol. A., Ä., Bzn., Terpentinöl. Bei Einw. von Luft oder O wird das Bromid zum Oxybromid und dann zu Wolframs. oxydiert. Bei Einw. von Cl entsteht beim F. des Bromids Wolframhexachlorid. S u. P reagieren leicht unter B. des Sulfids u. Phosphids. Bei Einw. von W. entsteht ein blaues Oxyd, bei Einw. von h. W. Wolframs. 40%ige HF löst das Bromid in der Kälte, HCl desgl. unter B. einer indigoblauen Fl., durch rauchendes HBr wird das Bromid partiell gel., HJ giebt bei 400° ein Jodid. H_2S wirkt bei 500° unter B. eines Sulfids, und gasförmiger Phosphorwasserstoff bei 300° unter B. eines Phosphids ein. Im CO_2-Strom ist das Pentabromid ohne Zers. flüchtig. HNO_3 verwandelt das Pentabromid in Wolframs., konz. H_2SO_4 ist in der Kälte ohne Einw., verd. H_2SO_4 giebt ein blaues Oxyd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1232—34. [15/5*.] Lab. v. MOISSAN.) HESSE.

P. Melikoff und **L. Pissarjewsky**, *Überniob- und Übertantalsäure und ihre Salze.* Die bei der Unters. der Überss. beobachtete Regel, daſs die beständigste Übers. von demjenigen Elemente ein u. derselben Gruppe des periodischen Systems gebildet wird, welches das gröſste Atomgewicht besitzt, u. daſs ferner die Elemente der geraden Reihe die der ungeraden in Bezug auf Beständigkeit der Überss. übertreffen, wird auch im vorliegenden Falle bestätigt. Die Überniob- u. Übertanatals. stellen demnach beständigere Verbb. dar, als die Übervanadin- u. Überstickstoffs. — *Überniobsäure*, $HNbO_4 + nH_2O$, gelbes, amorphes, in W. unl. Pulver, gewonnen durch Zers. des K-Salzes mit verd. H_2SO_4. Zers. sich mit verd. H_2SO_4 erst beim Erwärmen unter Entw. von H_2O_2. Konz. H_2SO_4 entwickelt ozonisierten O. Beim Erwärmen auf 100° tritt Zers. ein unter Entw. von O. Auf Grund der Analyse, des Verhältnisses des aktiven O zur Niobs. = 1 : 1, schreiben Vff. der Überniobs. die Konstitution $HO{-}Nb{<}^{O}_{O_2}$ zu. — Das Kaliumsalz der Überniobs., $K_4Nb_2O_{11} + 3H_2O$, wurde durch Schm. von Nb_2O_5 mit KOH, Lösen der Schmelze in möglichst wenig W., Versetzen der filtrierten Lsg. mit viel H_2O_2 und Fällen durch A. dargestellt. Weiſses, undeutlich krystallinisches Pulver, l. in W., verhält sich im übrigen wie die freie S.; die wss. Lsg. des Salzes zers. sich allmählich. Die Analysenresultate führten zur Aufstellung folgender Konstitutionsformel:



Übertantalsäure, $HTaO_4 + nH_2O$: Darst. und Konstitution gleichen der Überniobs. Weiſses Pulver, verhält sich gegenüber H_2SO_4 wie die Überniobs., zers. sich aber bei 100° bedeutend langsamer wie diese. — Kaliumsalz der Übertantals., $K_3TaO_8 + \frac{1}{2}H_2O$, weiſser, fein krystallinischer, in W. ll. Nd. In der Darst. u. in den Eigenschaften gleicht es dem K-Salz der Überniobs. Seine Konstitution wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$(KO{-}O)_3Ta : O_2.$$

Es ist demnach das K-Salz der Orthoübertantals. — Kaliumcalciumsalz der Übertantals., $CaKTaO_8 + 4\frac{1}{2}H_2O$, feines, aus rhombischen Prismen bestehendes Krystallpulver durch Einw. von $CaCl_2$-Lsg. auf die Lsg. des K-Salzes, unl. in k. W., wird durch h. W. zers. Das Kaliumcalciumsalz ist dem K-Salz analog zusammengesetzt. — Natriumsalz der Übertanatals., $Na_3TaO_8 + H_2O$, amorphes, weiſses, in k. W. l., durch h. W. zers. Pulver, dargestellt durch Versetzen einer Lsg. von Natriumhexatantalat in 2%ig. wss. H_2O_2 mit NaOH und H_2O_2 und Ausfällen mit A. Die Konstitution gleicht der des K-Salzes. — Natriumsalz der Übertantals., $NaTaO_4 + NaO$-

$TaO_4 + 13H_2O$, weißes, amorphes Pulver, erhalten durch Eindampfen einer Lsg. von Natriumhexatantalat in 2%ig. wss. H_2O_2, Wiederaufnehmen des Rückstandes mit Wasser und Fällen mit Alkohol. Es besitzt die folgende Konstitution: $NaO-Ta{<}^{O}_{O_2} + NaO-O-Ta{<}^{O}_{O_2}$. (Z. anorg. Ch. **20**. 340—51. 17/5. Odessa. Univ.)

DÜSTERBEHN.

M. Vèzes, *Über die komplexen Salze des Platins: Kaliumplatooxalonitrit.* Vf. giebt eine eingehende Beschreibung der Darst. dieses Salzes (vergl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 143; C. **99**. I. 726), ausgehend von metallischem Pt. Das Kaliumplatooxalonitrit, $Pt(CO_2 \cdot CO_2)(NO_2)_2K_2 + H_2O$, krystallisiert in hellgelben, monoklinen Prismen, deren eingehende krystallographische Unters. (**Goguel**) zu folgenden Parametern führte: a : b : c = 0,4131 : 1 : 0,3340. Über 100° (bei 110—130°) verliert das Salz 1 Mol. H_2O, bei 240° zers. es sich nach der Gleichung:

$$Pt(CO_2 \cdot CO_2)(NO_2)_2K_2 = Pt + 2KNO_2 + 2CO_2.$$

Das Salz ist unl. in A., l. in 7 Tln. sd. W. und 60 Tln. k. W., die wss. Lsg. kann, ohne daß Zers. eintritt, zum Kp. erhitzt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 481—87. 20/5.)

HESSE.

Organische Chemie.

Edgar Wedekind, *Über die Krystallformen des Piperidinbromhydrats und des Allylmethylanilinpikrats.* Nach einer Äußerung von Doss (vergl. BISCHOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2841; C. **99**. I. 124) schienen bei dem *Piperidinbromhydrat* Anzeichen von Hemiëdrie vorhanden zu sein; bei einer erneuten Unters. der rhombischen Krystalle durch FOCK konnte jedoch weder Hemiëdrie, noch Hemimorphie beobachtet werden. Die Asymmetrie des Piperidinringes, welcher, am Modell betrachtet, nicht in einer Ebene liegt, ist demnach nur eine scheinbare. — Einen neuen Fall des Auftretens hemiëdrischer Krystalle beobachtete FOCK dagegen am *Methylallylanilinpikrat*, $\frac{CH_3}{C_3H_5}{>}N(C_6H_5){<}\frac{C_6H_2(NO_2)_3}{OH}$, einem völlig asymmetrisch gebauten Derivat des fünfwertigen Stickstoffs (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 525; C. **99**. I. 840). Die monoklinen hemiëdrischen Krystalle dieses Salzes schm. bei 91—92°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1409—11. 12/6. [9/5.] Chem. Lab. des Polytechnikums. Riga.)

STELZNER.

W. Ipatjew, *Allenkohlenwasserstoffe.* Vf. weist hin, daß bisher aus der Reihe C_nH_{2n-2} nur Allen, Methylallen und gem-Dimethylallen (Nomenklatur: BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2068; C. **98**. II. 925) bekannt sind, und daß der Nachweis der Konstitution nur auf ihrer Synthese beruht.

Darstellung von Allenkohlenwasserstoffen. Für gem-bisubstituierte Allenkohlenwasserstoffe schlägt Vf. die Darst. aus gem-bisubstituierten Acetonen vor, welche leichter ist und höhere Ausbeuten giebt, als jene aus tertiären AA. Dialkylacetessigester giebt mit $Ba(OH)_2$ oder alkoh. Alkali gem-Dialkylaceton, dieses mit PCl_5 die entsprechende Chloroverb., und letztere mit alkoh. Alkali im Einschlußrohr bei 150—170° nach 12—16 Stdn. die gewünschten Allene durch Abspalten von zweimal HCl und Isomerisation der gebildeten monosubstituierten Acetylene in bisubstituierte Allene. (Vgl. A. FAWORSKI, Dissertation.) Gegen vorheriges Erwarten ist die B. von Kondensationsprodd. hierbei gering.

Charakterisierung der Allenkohlenwasserstoffe. Die vom Vf. in Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**. 388 vorgeschlagene Methode zur Unterscheidung bisubstituierter Acetylene von Allenkohlenwasserstoffen hat sich nicht in allen Fällen bewährt. Vf. hat nun gefunden, daß alkoh. Alkali auf Dihydrobromide, welche durch

Addition von HBr an Allenkohlenwasserstoffe entstanden sind, ~~u. welche~~ di Br-Atome an nicht benachbarten C-Atomen enthalten, ~~anders, als auf Dihydro mit benachbarten gebromten~~ C-Atomen wirkt. Im letzten Falle b. sich bek ungesättigtes Monobromid mit dem Br an der Doppelbindung, welche nur b Temperatur weiter zersetzt wird, im ersteren Falle b. sich ein Monobro welchem das Br nicht an der Stelle der Doppelbindung sitzt; dieses Mon wird seinerseits von alkoh. Alkali weiter zerlegt. Es entsteht entweder Ab des zweiten HBr-Moleküls, oder letzteres wird durch Äthoxyl ersetzt, oder es schließlich ein ungesättigter Äther. Aus diesen charakteristischen Prodd. l auf die Struktur des Ausgangsbromides schließen. Die Konstitution des A kohlenwasserstoffes läßt sich schließlich mit Zuhilfenahme anderer Rkk. z beweisen. Qualitativ läßt sich (bei 2—3 g Substanz) in einigen Minuten ei stituiertes Acetylen von einem Allenkohlenwasserstoff unterscheiden: HBr essigsaurer Lsg. an den KW-stoff addiert und mit alkoh. KOH behandelt. ein Prod., welches leichter als W. ist, so lag ein Allen, im entgegengeset ein bisubstituiertes Acetylen vor.

Einw. von alkoh. Alkali auf *Dibrom-β-gem-dimethyltrimethylen*, $(CH_3)_2C$ CH_2Br. Dieses Bromid entsteht aus gem-Dimethylallen und 2 HBr in Essig oder aus Isopren und 2 HBr. Alkoh. Alkali b. mit dem Bromid Meth (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 170; C. **97**. I. 458) und als Hauptprod. *methylallyläthyläther*, $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$, durch Abspaltung nur ei und Austausch des endständigen Br mit der Äthoxylgruppe von C_2H_5(alkoh. KOH bei 130—140° zur Entfernung der letzten Br-Spuren behand er eine farblose, in W. unl. Fl. vom Kp. 120,5—121,5° dar. D. 0,8079. - oder Na entsteht ein KW-stoff, PCl_5 wirkt ohne HCl-Bildung ein, Essigsäur im Einschlußrohr ist ebenfalls ohne Einw.; $KMnO_4$ wird entfärbt; mit B ein nicht destillierbares Bromid; 2%ige H_2SO_4 im zugeschm. Rohr b. ein HBr bei 120—130° b. Äthylbromid und Dibrom-β-gem-dimethyltrimethyle Eine nicht weiter erklärte Rk. mit Nitrosylchlorid soll die Struktur CH_3 $CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ verneinen.

Synthese von gem-Diäthylallen und Einw. von alkoh. Al Dibrom-β-gem-Diäthyltrimethylen. — Aus Diäthylacetessigester wur alkoh. Alkali oder Baryt gem-Diäthylaceton, Kp. 135—139° dargestellt un mit PCl_5 chloriert. Es entsteht hierbei wenig $(C_2H_5)_2CH\cdot CCl_2\cdot CH_3$ und (C $CCl:CH_2$. Dieses Gemenge vom Kp_{30}. 50—80° wird mit alkoh. Alkali bei 16 Stdn. erhitzt. In Eiswasser gegossen, wurde das Rkprodukt nachher mi dampf destilliert und im Vakuum rektifiziert. Das gebildete *Diäthylallen* $C:C:CH_2$, eine farbl. Fl., hat den Kp. 96—98°; D^0_0. 0,7475. Giebt keine ammoniakalischen CuCl- und $AgNO_3$-Lsgg. oder mit gesättigter alkoh. A Seine Entstehung wäre nach A. Faworski (l. c.):

$$(C_2H_5)_2CH\cdot CCl_2\cdot CH_3 - 2\,HCl = (C_2H_5)_2CH\cdot C:CH \longrightarrow + C_2H_5OK = (C$$
$$C(OC_2H_5):CHK \longrightarrow + C_2H_5OH = (C_2H_5)_2C:C:CH_2 + C_2H_5OH +$$

In 45%iger essigsaurer Lsg. von HBr entstehen nach zweistündigem Sch Behandeln mit W.:

1. eine Fraktion Kp_{10}. 50—53°. Kp. 152—154°. D^0_0. 1,2079, welche sättigte Verb. von der Zus. $C_7H_{12}HBr$ vorstellt. Unl. in W.; bleibt bei 10- Erhitzen mit 10%iger Pottaschelsg. unverändert, hat also das Br nicht am t Alkoh. KOH giebt teils den Ausgangskohlenwasserstoff, teils einen unges. sitzt das Br auch nicht an der Stelle der Doppelbindung; denn das *Bromi* $C:CBr\cdot CH_3$, Kp. 156—158°, D. 1,1933 aus $(C_2H_5)_2CBr\cdot CHBr\cdot CH_3$, (die

und Triäthylcarbinol) wird durch alkoh. KOH nicht verändert. Somit ist die Konstitution obiger *Verbindung* $(C_2H_5)_2C:CH\cdot CH_2Br$.

2. eine Fraktion Kp_{18}. 109—110° ist *Dibrom-β-gem-diäthyltrimethylen*, $(C_2H_5)_2\cdot CBr\cdot CH_2\cdot CH_2Br$, D^0_0. 1,5799, durch Anlagerung von 2HBr an Diäthylallen entstanden. Obiges Dibromid bildet mit alkohol. KOH: 1. Diäthylallen, Kp. 94—98°, u. 2. *gem-Diäthylallyläthyläther*, $(C_2H_5)_2C:C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$, Kp. 156—158°, D^0_0. 0,8290, als Hauptprod.

Synthese von gem-Methyläthylallen (in Gemeinschaft mit A. Kurdjumow) und Einw. von alkoh. Alkali auf Dibrom-β-gem-methyläthyltrimethylen. *gem-Methyläthylallen*, $(CH_3)(C_2H_5)C:C:CH_2$, wurde wie vorher aus Methyläthylacetessigester dargestellt. Lichtbrechende Fl., Kp. 70—71°, D^0_0. 0,7310, (enthält eine Spur von monosubstituierten Acetylenen). Durch Addition von HBr in Essigsäure wird *Dibrom-β-gem-methyläthyltrimethylen*, $(CH_3)(C_2H_5)C\cdot CBr\cdot CH_2\cdot CH_2Br$, Kp_{18}. 94—96° erhalten. Diese Verb. giebt mit alkoh. KOH zwei Prodd.: — 1. Einen KW-stoff, Kp. 72—74°, welcher 2HBr addiert u. hierbei Dibrom-β-gem-methyläthyltrimethylen rückbildet. Der Entstehung nach ist dieser Körper $(CH_3)(C_2H_5)C:C:CH_2$ oder $CH_2:C(C_2H_5)\cdot CH:CH_2$. Die Anlagerung von HClO ergab einen Körper, der eine große Ähnlichkeit mit dem Dichlorhydrin aus Methyldivinyl hat. Also ist diese Verb. *Äthyldivinyl* (die zweite Formel). — 2. *gem-Methyläthylallyläthyläther*, $(CH_3)(C_2H_5)C:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$, Kp. 141—143°. D^0_0. 0,8208.

Einw. von alkoh. Alkali auf Dibromtrimethyltrimethylen. (Vergl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**. 402.) Es entsteht: 1. ein noch nicht unters. KW-stoff, Kp. 76—78°, und 2. *Trimethylallyläthyläther*, $(CH_3)_2C:CH\cdot CH(OC_2H_5)\cdot CH_3$, Kp. 124—126°. D^0_0. 0,8034.

Über die Ordnung der Anlagerung und Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure. An dem noch kleinen Material glaubt Vf. zu erkennen, daſs bei der Anlagerung von HBr an die Komplexe $:C:C:CH_2$, $:C:C:CH$ und bei Diäthylenen, wie z. B. Divinyl, das Bestreben sich zeigt, neue Methylengruppen zu bilden. Auch bei ber Abspaltung scheint das Bestreben vorhanden zu sein, die Methylengruppen intakt zu erhalten, entgegen den zwei bisherigen Hypothesen. Die eine verlangt Symmetrie, die andere von A. FAWORSKI erklärt die Widerstandsfähigkeit der KW-stoffe durch Anhäufung von CH_3-Gruppen und Konzentration der doppelten und dreifachen Bindungen zur Mitte. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 323—49. 15/5. St. Petersburg. Chem. Labor. der Michael-Artillerieakademie; J. pr. Chem. [2] **59**. 517—42.)

DAUGE.

W. Markownikoff, *Untersuchungen im Gebiete cyklischer Verbindungen. Verhalten einiger cyklischen Verbindungen zu niederen Temperaturen.* (Vorläufige Mitteilung.) Durch fraktioniertes Ausfrieren lassen sich Naphtene und deren Derivate reinigen. Der F. kann auch zum Bestimmen des Reinheitsgrades dienen. Mit Hilfe von fl. CO_2 erstarrte *Hexanaphten* aus Naphta bei —46°, nach dreimaligem Ausfrieren bei —11°. *Hexanaphtenketon*, $C_6H_{10}O$, hat den E. —45°, *Nitrohexanaphten* E. —34°. Die Verss. sollen mit fl. Luft fortgesetzt werden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 356—58. 15/5. [10/2.] Moskau. Chem. Univ.-Lab. Abt. Prof. MARKOWNIKOFF's.)

DAUGE.

Fritz Ullmann u. Irma Goldberg, *Über Reinigung des Acetylens.* In seiner Abhandlung über Reinigung des Acetylens mittels angesäuerter Chromsäurelsgg. (Acetylen in Wiss. u. Ind. **1899**. Heft 3) hatte F. ULLMANN auf den chemischen Unterschied hingewiesen, der zwischen angesäuerten Metallsalzlsgg. u. Chroms. existiert. Im Anschluſs hieran bringen die Vff. jetzt die bei den quantitativen P- u. S-Bestimmungen des nach verschiedenen Methoden gereinigten Acetylens erhaltenen analytischen Belege. Die P- u. S-Bestimmungen wurden nach der von LUNGE u. CEDERCREUTZ angegebenen Methode (Z. f. angew. Ch. **1897**. 651; C. **97**. II. 1058)

ausgeführt. Aus den Analysenresultaten geht hervor, daſs die Ferri- u. Chr keine reinigende Wirkung auf rohes Acetylen ausüben, daſs ferner Cuprochlo den PH_3, nicht aber die organischen Schwefelverbb. absorbiert, u. daſs sch Chroms. sowohl die Phosphor-, als auch fast alle Schwefelverbb. entfernt. teilen Vff. eine volumetrische Bestimmungsmethode der chromsäurehaltigen gungsm. mit: 25 g Reinigungsm. werden mit 100 ccm einer 5%ig. NaOH-L Sieden erhitzt, die erkaltete Fl. mit W. auf 1 l verd., nach kräftigem Umsc 50 ccm hiervon abgemessen, diese mit 8 ccm 10%ig. KJ-Lsg., etwa 18 ccm HCl, 200 ccm W. und einem geringen Überschuſs an Natriumthiosulfatlsg. v welch letzterer dann in Ggw. von Stärkelsg. als Indikator mittels Jodlsg. titriert wird. Durch diese Methode konnten Vff. nachweisen, daſs reines A durch die chromsäurehaltige Reinigungsm. nicht angegriffen wird, und daſs de brauch an letzterer in inniger Beziehung zu der Quantität des zu reinigenden steht u. ferner von dessen Gehalt an Verunreinigungen abhängig ist. Den S der Abhandlung bilden persönliche Bemerkungen zu den Publikationen von A. R. I u. N. Caro. (Journ. f. Gasbel. **42**. 374—77. 3/6. [April]. Genf. Univ.-Lab.) Dü

Guerbet, *Einwirkung von Äthyl- und Isobutylalkohol auf ihre Natriumde* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 489—91. 20/5. — C. **99**. I. 1103.) He

Guerbet, *Einwirkung des inaktiven Amylalkohols auf sein Natriumd* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 487—89. 20/5. — C. **99**. I. 1103.) He

L. T. C. Scheij, *Über synthetisch gewonnene Neutralester des Glycerins — acyline — der einbasischen gesättigten Säuren mit gerader Zahl von Kohlensto men.* Seit den klassischen grundlegenden Arbeiten von Chevreul über die (1823) sind die neutralen Triglyceride oder richtiger *Triacyline* verhältnismäſsig u untersucht worden. Auf Veranlassung von Franchimont unternahm daher V eingehenderes Studium derselben u. stellte auf synthetischem Wege dar: *Tribut Tripalmitin, Tristearin, Trilaurin, Trimyristin, Tricaproin, Tricaprylin u. Trica* Von diesen acht Triglyceriden sind die letzten fünf noch nie synthetisch, die le drei überhaupt noch nie erhalten worden. Vf. hat die von ihm dargestellten K nicht erst analysiert, da die Elementaranalyse über ihre Zus. und Reinheit n auszusagen vermag, sondern ihre Identität und Konstitution aus der Synthese der Konstanz ihrer physikalischen Eigenschaften wie D., Molekularrefraktion gefol Übrigens lassen sich diese auf verschiedene Weise berechnen; ein Vergleich der Vf. gefundenen mit den nach der von Berthelot für vorliegenden Fall aufgestel Gleichung (Ann. Chim. Phys. [3] **48**. 322) berechneten Werten bewies vollends Reinheit der dargestellten Körper.

Experimenteller Teil. Kapitel I. Die vom Vf. benutzten Method a. Darstellung der Triacyline. In einem einfachen Vakuumdestillations — zwei ineinander gesteckte kleine Destillationskölbchen mit einer abzustellen Kapillare mit zwei Waschflaschen zum Trocknen der Luft — wird nach dem E kuieren Glycerin mit einem Überschuſs der betreffenden S. erhitzt, und gleichze ein schwacher Strom trockener Luft hindurchgeleitet, um behufs schneller und v ständiger Esterifizierung das gebildete W. so rasch wie möglich zu entfernen. Weit Reinigung der Reaktionsprodd. geschah durch Umkrystallisieren, resp. durch frakt nierte Dest. im Vakuum in dem vom Vf. vor kurzem (Chem.-Ztg. **23**. 61; C. **99**. 514) beschriebenen App. — b. Bestimmung der D. Bei 20° wurde zu diese Zweck das Pyknometer von Brühl (Liebig's Ann. **203**. 4), bei 40° das von Os wald (J. pr. Chem. [2] **16**. 396), bei 60° und 80° das von Neubeck (Z. physik. C **1**. 651) benutzt. — c. Bestimmung des F. — d. Bestimmung des Refra tionsindex mittels des Refraktometers von Pulfrich.

Kapitel II. und III. Das Material. Die vom Vf. ermittelten Konstanten finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Dichte	F. Grade	Kp. Grade	Brechungsindex
Glycerin	D^{20}_4. 1,2604	—	Kp_{10}. 162—163	n_D^{20}. 1,47289
n.-Buttersäure	D^{20}_4. 0,9590	—6,5	Kp_{758}. 163—164	n_D^{20}. 1,39906
n.-Capronsäure	D^{20}_4. 0,9288	—9,2—9,5	Kp_{770}. 202—203	n_D^{20}. 1,41635
n.-Caprylsäure	D^{20}_4. 0,9100	16	Kp_{10}. 123,5—124,3	n_D^{20}. 1,4285
n.-Caprinsäure	D^{40}_4. 0,8858	31,1	Kp_{13}. 153—154	n_D^{40}. 1,42855
Laurinsäure	D^{60}_4. 0,8642	43,4—43,6	Kp_{18}. 180	n_D^{60}. 1,42665
Myristinsäure	D^{60}_4. 0,8584	53,6	Kp_{15}. 200,5	n_D^{60}. 1,43075
Palmitinsäure	D^{80}_4. 0,8412	62,6	—	n_D^{80}. 1,42693
Stearinsäure	D^{80}_4. 0,8386	69,2	—	n_D^{80}. 1,43003
Tributyrin	D^{20}_4. 1,0324	—	Kp_{10}. 184—186	n_D^{20}. 1,48587
Tricaproïn[1])	D^{20}_4. 0,9867	—	—	n_D^{20}. 1,44265
Tricaprylin[2])	D^{20}_4. 0,9540	8—8,3	—	n_D^{20}. 1,44817
Tricaprin[3])	D^{40}_4. 0,9205	31,1	—	n_D^{40}. 1,44461
Trilaurin	D^{60}_4. 0,8944	46,4	—	n_D^{60}. 1,44039
Trimyristin	D^{60}_4. 0,8848	56,6	—	n_D^{60}. 1,44285
Tripalmitin	D^{80}_4. 0,8657	65,1	—	n_D^{80}. 1,43807
Tristearin	D^{80}_4. 0,8621	71,6	—	n_D^{80}. 1,43987

Kapitel IV. Erörterung der Resultate. Aus den gefundenen Konstanten berechnet Vf. nach der LORENTZ-LORENZ'schen Formel:

$$VM = \frac{P \cdot M}{d}, \text{ resp. } RM = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{P \cdot M}{d}$$

die Molekularvol. VM, resp. Molekularrefraktionen RM, u. vergleicht diese mit den direkt aus den Molekular-, resp. Refraktionsvol. des Glycerins, der betreffenden S. und des W. nach dem Schema:

$$VM_{(\text{Triacylin})} = VM_{(\text{Glycerin})} + 3\,VM_{(\text{Säure})} - 3\,VM_{(\text{Wasser})},$$

$$\text{resp. } RM_{(\text{Triacylin})} = RM_{(\text{Glycerin})} + 3\,RM_{(\text{Säure})} - 3\,RM_{(\text{Wasser})}$$

berechneten Zahlen. Die genügende Übereinstimmung beweist, daß die erhaltenen Körper wirklich Triacyline sind. Noch auf zwei andere Methoden berechnet Vf. die betreffenden Konstanten mit demselben Ergebnis. — Die vom Vf. gefundenen FF. widersprechen dem Satze BERTHELOT's (Chim. organ. fondée sur la synthèse **2**. 59. [1860]), daß der F. der neutralen Fette immer niedriger sei, als der ihrer Stammsäuren. — Die Löslichkeit der Triacyline nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht im allgemeinen ab, doch hat Vf. darüber bisher keine genaueren Verss. angestellt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 169—210. [März.] Leiden. Organ.-chem. Univ.-Lab.)
ROTH.

S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, *Verbindungen einiger organischer Säuren mit Schwefelsäure.* Beim Auflösen einiger organischer SS., wie Bernsteins., Fumars., Mesakons., Benzoës. u. Zimmts. in der Wärme in 96%ig. H_2SO_4 schieden sich beim

[1]) Farblose, geruch- und geschmacklose Fl.; mischt sich mit 85%ig. A., Ä., Chlf., PAe. und Bzl.

[2]) Farblose, geruch- und geschmacklose, neutrale Fl., mischt sich mit 85%ig. A., ll. in absolutem A., Ä., Chlf., PAe. und Bzl.

[3]) Große, durchsichtige Krystalle, ll in w. A., in Ä., Chlf., PAe. und Bzl.

Abkühlen krystallinische Additionsprodd. derselben mit 1 oder mehreren Mc ab, deren Konstitution sich noch nicht ermitteln liefs.

Bernsteinsäure, 2 g derselben wurden auf dem Wasserbade in 5 g { H_2SO_4 gel. Beim Abkühlen scheiden sich schöne, durchscheinende Krystall Zus. $C_4H_6O_4 + H_2SO_4$ ab, die beim Waschen, Lösen etc. sich zers. — A prod. der *Fumarsäure*, schöne Täfelchen, $C_4H_4O_4 + 2H_2SO_4$. — *Mesakon Schwefelsäure*, $C_5H_6O_4 + H_2SO_4$, Krystalle. — *Benzoësäure* + *Schw* $C_7H_6O_2 + H_2SO_4$, Nadeln. — Zimmtsäure + Schwefelsäure, $2C_9H_8O_2$ + Nadeln, manchmal auch von der Zusammensetzung $C_9H_8O_2 + H_2SO_4$. Additionsprodukt der Fumarsäure + H_2SO_4 kann nach der krystallogr Unters. von BEHRENS ev. zum mikrochemischen Nachweis der Fumarsäur (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 211—14. [April.] Delft u. Amsterdam.)

Julius Troeger und **Erich Ewers**, *Elektrolyse der α-α-β-Trichlorbu* Im Anschlufs an die Unterss. über andere halogensubstituierte Fettss. (sie Chem. **58**. 120; C. **98**. II. 801) wurde *α-α-β-Trichlorbuttersäure* elektrolysi tritt unter starker Erwärmung der Fl. an der Anode neben O_2 u. CO_2 ein m Öl auf, dessen Chlorgehalt auf eine *Verbindung* $[CH_3\cdot CH(OH)\cdot CCl_2—]_2$ entstanden durch Einw. von W. auf $(CH_3\cdot CCl\cdot CCl_2—)_2$. Durch noch un Umstände bildet sich bisweilen ein klares, dünnfl. Öl, das bei der Dest. s einen bei 100—110° sd. Anteil und ein dickliches Öl, Kp. 210—220° (C_8H_1 Wird fortgesetzt. (J. pr. Chem. [2] **59**. 464—69. 15/5. Braunschweig. Lab. u. synthet. Chemie der techn. Hochschule.) R

A. Hantzsch, *Über isomere Salze aus Äthylnitrolsäure.* Von den bestehen drei strukturverschiedene Formen: 1. Echte farblose Nitrolsäureder ihre Ester und Äther. — 2. Farbige rote Salze, die leicht die ursprünglic losen Nitrolss. zurückbilden. — 3. Farblose Salze, die nicht in echte Ni

1. $CH_3\cdot C\!\!<^{NOH}_{NO_2}$ 2. $CH_3\cdot C\!\!<^{NOMe}_{NO}\Big\}O$ 3. $CH_3\cdot C\!\!<^{N}_{N}$

derivate umwandelbar sind, und schliefslich noch gelbe Salze, welche los verbb. von rotem Salz und wahrer Nitrols. darstellen (vgl. C. **99**. I. 869). gehalten auf der Naturf.-Vers. zu Düsseldorf; Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. **1898**. II. 106—7.) F

H. Fournier, *Über die Diisoamylessigsäure.* Läfst man Isoamylbromi in absol. A. suspendierten Natriummalonsäureester einwirken, erhitzt 4 Std und behandelt das Reaktionsprod. mit W., so entsteht der *Isoamylmalons ester*, Kp. 242—248° (vgl. PAAL und HOFFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. C. **90**. II. 100). Erhitzt man äquimolekulare Mengen Isoamylmalonsäure und Isoamylbromid mit Na-Äthylat 4 Stdn. auf dem Wasserbad, so erhält *isoamylmalonsäureäthylester*, farblose Fl., Kp. 278—280°; D^{20}. 0,993. — Verseifen dieses Esters gewonnene *Diisomalonsäure*, $(C_5H_{11})_2C(CO_2H)_2$, wei chen, F. 147—148°, ll. in Ä., A., Bzl.; wl. in CS_2; unl. in W.; giebt beim im Ölbad bis auf 175° *Diisoamylessigsäure*, $(C_5H_{11})_2CH\cdot COOH$, weifse N 46—47°, unl. in W., ll. in Ä., CS_2, A., Bzl. — *Diisoamylacetamid*, (C_5 $CO\cdot NH_2$, weifse Nadeln, F. 115°, l. in w. W., ll. in Ä., A., Chlf., Bzl. l'Acad. des sciences **128**. 1288—89. [23/5.*].)

Luigi Sabbatani, *Pharmakologische und chemische Studien über die carbonsäure und die Citronensäure.* Nach kurzem Hinweis auf die Konsti ziehungen zwischen Citronens., Acetondicarbons., Acetessigs. und Aceton pharmakologische Verss. mit, die er an Hunden und Kaninchen mit gröf

geringeren Dosen Acetondicarbons., resp. Citronens. angestellt hat. Die betäubende Wirkung des Acetons, verursacht durch seine Ketogruppe, geht diesen SS. ab, die schädlich nur in sehr grofsen Dosen wirken können. Auf Veranlassung von GUARESCHI, der die Hypothese aufgestellt hat (Nozioni di Zoochimica **1898**. 236), dafs in pathologischen Fällen Citronensäure im Organismus sich spaltet bis zum Aceton, suchte Vf. zunächst zu ermitteln, ob bei gesunden Tieren eine derartige Umwandlung der Citronens., resp. Acetondicarbons. in Aceton stattfinden kann, eine Umwandlung, die aufserhalb des Organismus im Laboratorium leicht auszuführen ist. Die analytische Trennung des Acetons von den Ketoss., wie Acetessigs., Acetessigester und Acetondicarbons. im Harn gelingt auf folgende Weise: Zu dem mit verd. H_2SO_4 angesäuerten Harn fügt man einen geringen Überschufs von mit Brom gesättigtem W. derart, dafs auch nach 12-stündigem Stehen die Fl. deutlich nach Br riecht. Die Ketoss. werden dabei in unl. Bromprodd., wie *α-α-Dibromacetessigester*, *Pentabromaceton* etc., übergeführt, Aceton selbst bleibt unverändert. Man filtriert, entfernt mittels geringer Mengen Eisenpulver das überschüssige Brom, filtriert, dest. u. bestimmt im Destillat das Aceton. Wenn man von ein und demselben mit H_2SO_4 angesäuerten Urin zwei Proben nimmt, die eine in der eben beschriebenen Weise nach erfolgter Bromierung, die andere direkt destilliert, erfährt man aus der Differenz der aus beiden Destillaten nach LIEBEN gewonnenen Jodoformmengen, bezw. direkt den Gehalt an im Harn ursprünglich, sowie andererseits durch Zers. von Ketoss. entstandenem Aceton. Dieses Trennungsverf., vom Vf. vielfach geprüft, bewährte sich, während es nicht gelang, Acetessigs. von Acetessigester, bezw. Acetondicarbons. im Harn scharf zu scheiden. Es zeigte sich nun, dafs Acetondicarbonsäure, in den Organismus gesunder Tiere eingeführt, sich schon zum Teil im Magen unter CO_2-Entw. zers. und nur zu sehr geringen Mengen als Aceton, bezw. als unveränderte S. im Urin sich findet. Ebenso entstehen auch aus Citronens. unter normalen Bedingungen keine oder nur höchst geringe, im Urin nicht nachweisbare Mengen von Ketoss. (Estr. aus Atti R. Accad. Torino **34**. 1/1. [Dezember 1898.] Cagliari; Sep. vom Vf. 16 SS.) ROTH.

E. A. Kehrer, *Über ein einfaches Verfahren zur Darstellung von 4-7-Diketonsäuren:* $C_xH_y \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (*mitbearbeitet von* **P. Igler**). (Vortrag, gehalten auf der Naturf.-Vers. zu Düsseldorf; Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1898**. II. 98—102. — C. **99**. I. 1204.) POSNER.

G. Léser, *Berichtigung.* Die *Methylhexenonpyruvinsäure* (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 108; C. **99**. I. 418) hat F. 49—50° C. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 515. 20/5.) HESSE.

Arthur Rosenheim, *Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren. III. Mitteilung.* Zur Vervollständigung der Ergebnisse früherer Arbeiten des Vf.'s (Z. anorg. Ch. **4**. 352—73; **11**. 175—248; C. **93**. II. 525; **96**. I. 838 u. 891) sind Unterss. über die Verbb. der Oxals. und ihrer Salze mit Urantrioxyd, Antimon-, Arsen-, Wismutsesquioxyd, sowie mit Zinns. unternommen worden. — I. Über *Alkaliuranyloxalate* (bearbeitet von **Hermann Lienau**): Dargestellt wurden folgende Salze: $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot 3C_2O_3 \cdot 4H_2O$, gelbe, glänzende, monokline Krystalle. — $K_2O \cdot UO_3 \cdot 2C_2O_3 \cdot 3^1/_2H_2O$, heller gefärbte, nicht glänzende, zu Krusten vereinigte Krystalle. — $Na_2O \cdot UO_3 \cdot 2C_2O_3 \cdot 4H_2O$, feine glänzende, zwl. Nadeln. — $(NH_4)_2O \cdot UO_3 \cdot 2C_2O_3 \cdot 2H_2O$, grofse, gelbe, durchsichtige, monokline Krystalle. — $Cs_2O \cdot 2UO_3 \cdot 3C_2O_3$, kleine, gelbgrüne, monokline Tafeln. — $Li_2O \cdot UO_3 \cdot 2C_2O_3 \cdot 4^1/_2H_2O$, grofse, monokline Krystalle, die durch Umkrystallisieren von beigemengtem basischen Uranyloxalat, $2UO_3 \cdot C_2O_3 \cdot 7H_2O$, einem mikrokrystallinischen, gelben, fast unl. Pulver, getrennt werden. — $BaO \cdot UO_3 \cdot 2C_2O_3 \cdot 10H_2O$, feine, weifsgelbe Nadeln.

Die Verbb. von der Zus. $R_2O \cdot UO_3 \cdot 2C_2O_3$ wenigstens sind als Salze eines komplexen Ions $UO_2(C_2O_4)_2$ aufzufassen u. ihnen die Konstitution $O_2U(COO \cdot COOR)_2$ zuzuerteilen. Die dazu gehörige freie S. existiert nicht. Die K- u. Cs-Salze von der Zus. $R_2O \cdot 2UO_3 \cdot 3C_2O_3$ sind wahrscheinlich Doppelsalze des Uranyloxalates $UO_2 \cdot C_2O_4$ u. des Salzes $R_2O \cdot UO_3 \cdot 2C_2O_3$.

II. Verbb. des Antimontrioxyds u. Wismutoxyds mit Alkalioxalaten (bearbeitet von **Karl Bierbrauer**): Untersucht wurden folgende *Antimonoxalate:* $Sb_2O_3 \cdot 2C_2O_3 \cdot 1^1/_2H_2O$, schneeweiſse mikr. Nadeln. — $2Sb_2O_3 \cdot 5C_2O_3 \cdot 7H_2O$. — $3K_2O \cdot Sb_2O_3 \cdot 6C_2O_3 \cdot 8H_2O$, sternförmig gruppierte Nadeln. — $3Na_2O \cdot Sb_2O_3 \cdot 6C_2O_3 \cdot 10H_2O$, kleine, rhombische, stark brechende Krystalle. — $3(NH_4)_2O \cdot Sb_2O_3 \cdot 6C_2O_3 \cdot 3H_2O$, glänzend weiſse, verfilzte Nadeln. — $5K_2O \cdot 2Sb_2O_3 \cdot 11C_2O_3 \cdot 28$ oder $7H_2O$, monokline Prismen. — $2Na_2O \cdot Sb_2O_3 \cdot 4C_2O_3 \cdot 5H_2O$, groſse, monokline Prismen. — $K_2O \cdot Sb_2O_3 \cdot 4C_2O_3 \cdot 2H_2O$, in einander verwachsene Krystallnadeln. — $(NH_4)_2O \cdot Sb_2O_3 \cdot 4C_2O_3 \cdot 12H_2O$, schöne, prismatische Krystalle.

Vf. kommt bezüglich der Zugehörigkeit der verschiedenen, oben erwähnten Antimonoxalate zu den komplexen Verbb. zu folgenden Schlüssen: Die Verbb. $2Sb_2O_3 \cdot 4C_2O_3 \cdot 3H_2O$ u. $2Sb_2O_3 \cdot 5C_2O_3 \cdot 7H_2O$ sind als einfache Salze des Antimontrioxyds u. nicht etwa als komplexe Antimonoxalss. aufzufassen. Mit ziemlicher Sicherheit sind als komplex anzusehen die Salze der Zus. 1. $3R_2O \cdot Sb_2O_3 \cdot 6C_2O_3 = Sb(COO \cdot COOR)_3$, 2. $2R_2O \cdot Sb_2O_3 \cdot 4C_2O_3 = Sb(OH)(COO \cdot COOR)_2$ und 3. $R_2O \cdot Sb_2O_3 \cdot 4C_2O_3 = C_2O_4 : Sb(COO \cdot COOR)$, während sich dies von der Verbindungsreihe $5R_2O \cdot 2Sb_2O_3 \cdot 11C_2O_3$ nicht definitiv entscheiden läſst. Neben diesen komplexen Antimonoxalaten giebt es eine Reihe scheinbar wesentlich komplizierterer Verbb., die in Wirklichkeit recht einfache Doppelsalze der obigen komplexen Antimonoxalate mit Alkalidioxalaten sind.

Zahlreiche Verss., Verbb. des Arsentrioxyds mit Oxals. u. Alkalioxalaten darzustellen, verliefen ergebnislos. Man kann also annehmen, daſs komplexe Verbb. oder Doppelsalze der arsenigen S. u. Oxals. nicht existenzfähig sind.

Wismutoxalate: $Bi_2O_3 \cdot 3C_2O_3 \cdot 7^1/_2H_2O$, schneeweiſser, krystallinischer Nd. — $K_2O \cdot Bi_2O_3 \cdot 4C_2O_3 \cdot 10H_2O$, mikr., zu sternförmigen Aggregaten verwachsene Säulen. — $3(NH_4)_2O \cdot Bi_2O_3 \cdot 6C_2O_3 \cdot 10H_2O$, mikr. Krystalle von sehr charakteristischem, pyramidenartigem Habitus. Diese beiden Wismutverbb. sind unzweifelhaft Doppelsalze von der Zus. $K_2C_2O_4 + Bi_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$ u. $3(NH_4)_2C_2O_4 + Bi_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$.

III. *Zinnoxalsaure Salze* (bearbeitet von **Max Platsch**): Bei einer Nachprüfung der in der Litteratur sich findenden Angaben wurden folgende Resultate erhalten: $3K_2O \cdot 2SnO_2 \cdot 7C_2O_3 \cdot 5H_2O$, weiſse, monokline Krystalle. — $2BaO \cdot SnO_2 \cdot 4C_2O_3 \cdot 8H_2O$, fast unl., weiſse Nadeln. Die freie Zinnoxals. lieſs sich nicht darstellen. Die beiden Zinnoxalate sind unzweifelhaft komplexe Verbb. u. werden durch die Strukturformeln

$$\begin{matrix} COO \cdot Sn(COO \cdot COOK)_3 \\ | \\ COO \cdot Sn(COO \cdot COOK)_3 \end{matrix} \quad \text{u. } Sn(COO \cdot COO)_4Ba_2 \text{ ausgedrückt.}$$

Die vorliegenden Unterss. bestätigen die schon in den früheren Arbeiten beobachtete Abhängigkeit der B. komplexer Anionen von der relativen Affinität ihrer Bestandteile. — Nach einem kurzen Überblick über die Gesamtresultate seiner Unterss. über die Einw. der 3 Reihen nahe verwandter Metalloxyde, bezw. Metallss.: 1. der Trioxyde des Mo, Wo u. U, 2. der Sesquioxyde des Al, Cr u. Fe, 3. der Sesquioxyde des As, Sb u. Bi u. auſserdem der Vanadins. u. Zinns. auf Lsgg. von Oxals. u. Alkalioxalaten, ferner über die dabei entstehenden Verbb. u. über die Zugehörigkeit dieser Verbb. zu den komplexen Körpern u. den Doppelsalzen, schlieſst Vf. mit Betrachtungen über die Beziehungen von Doppelsalzen u. komplexsauren Salzen zu einander. (Z. anorg. Ch. **20**. 281—322. 17/5. [2/3]. Berlin N. Wissenschaft.-chem. Lab.).

Düsterbehn.

C. Loring Jackson u. **J. I. Phinney**, *Trinitrophenylmalonsäureester. (Zweite Abhandlung.)* Von dem früher beschriebenen Trinitrophenylmalonsäureester (Loring Jackson und Soch, Amer. Chem. J. 18. 133; C. 96. I. 747) wurde eine zweite, beständigere Form entdeckt, die hier beschrieben wird. Als der frühere Ester, der in rechtwinkligen Platten oder dicken Prismen vom F. 58° krystallisiert, in das Ammoniumsalz verwandelt und aus diesem wieder in Freiheit gesetzt wurde, entstanden beim Umkrystallisieren vier- bis sechsseitige, ungleichwinklige Platten vom F. 64°. Später bildete sich bei allen Darstellungen stets nur diese Form, es gelang auf keine Weise, den Ester vom F. 54° wieder zu erhalten, u. auch ältere Proben des letzteren lagerten sich beim Umkrystallisieren stets in die beständigere Form um, wahrscheinlich infolge von in der Luft befindlichen Partikelchen der anderen Form. Der Ester ist all. in Chlf., Ä., Bzl. und Eg., l. in A., unl. in Lg. und k. W. Die Alkalisalze und besonders das Ammoniumsalz krystallisieren gut und sind purpurrot. Die Lsg. des Ammoniumsalzes giebt charakteristische Ndd. mit Barium-, Calcium-, Strontium-, Zink-, Kadmium-, Kupfer- u. Bleisalzen. Ba-Salz, $[C_6H_2(NO_2)_3C(COOC_2H_5)_2]_2$ Ba, purpurrote, krystallinische M., zwl. in W. Explodiert bei 120°. Zn-Salz, $[C_6H_2(NO_2)_3C(COOC_2H_5)_2]_2Zn$, rotbraun, krystallinisch. Cu-Salz, $[C_6H_2(NO_2)_3C(COOC_2H_5)_2]_2$ Cu, braunrotes Pulver, unl. in W. — *Trinitrophenylmalonsäureesternitrit*, $C_6H_2(NO_2)_3CONO(COOC_2H_5)_2$. 2 g des Esters werden mit 15 ccm starker Salpeters. auf dem Wasserbade erhitzt, bis alle Substanz gel. ist, und erkalten gelassen. Lange, weiße, anscheinend monokline Prismen aus A., F. 109° unter Zers., ll. in A., Chlf.. Ä., Bzl. u. Eg., unl. in k. W. — *Trinitrophenyltartronsäureester*, $C_6H_2(NO_2)_3COH(COOC_2H_5)_2$, entsteht durch langes Erhitzen des Malonesters mit starker Salpeters. Weiße Nadeln vom F. 117°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., l. in Eg., wl. in Lg., unl. in k. W. Wird beim Erhitzen mit W. oder mit SS. zersetzt. — *Trinitrophenylacetyltartronsäureester*, $C_6H_2(NO_2)_3C(OCOCH_3)(COOC_2H_5)_2$. Man erhitzt 3 g Trinitrophenyltartronsäureester mit 20 ccm Acetylchlorid 5—6 Stunden auf 110° und verdampft das Acetylchlorid. Breite, weiße, monokline Prismen aus A., F. 125°, ll. in A., Bzl., Chlf., l. in Eg., unl. in Lg. u. k. W. Das dem Acetylprod. entsprechende Benzoylprod. krystallisiert aus A. u. besitzt den F. 152°. — *Trinitrophenylmalonsäure*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH(COOH)$ Der Ester wird mit verd. Schwefels. vom D. 1,44 gekocht und, nachdem alles gel. ist, erkalten gelassen. Kurze Nadeln aus Bzl., F. 161°, die beim Stehen gelb werden. Zers. sich beim Erhitzen der Lsgg. in A. in Trinitrotoluol und CO_2, ll. in Ä., Eg. und Lg., l. in Chlf., swl. in Bzl. (Amer. Chem. J. 21. 418—33. Mai. Chem. Lab. of Harvard College.) Posner.

W. Ipatjew, *Über die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Dibromide, $C_nH_{2n}Br_2$.* II. Mitteilung. (Siehe C. 98. II. 660.) Bei der Einw. von Natriummalonester auf Dibrom-β-gem-diäthyltrimethylen, $(C_2H_5)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, entsteht mit Wasserdampf nichtflüchtiger *Acetylentetracarbonsäureester* und aus dem Wasserdampfdestillat nach mehrfacher Dest. im Vakuum *gem-Diäthylallylmalonsäurediäthylester*, $(C_2H_5)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, Kp_{28}. 161—162°, D^0_0. 1,0017. Angenehm riechende, in W. schwerl. Fl., welche momentan $KMnO_4$-Lsg. entfärbt. Die Rk. mit Nitrosylchlorid zeigt die Anwesenheit des C:CH-Komplexes. Die *gem-Diäthylallylmalonsäure*, $(C_2H_5)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$, ist ein zäher Sirup, welcher durch das NH_3- und Ca-Salz hindurch gereinigt wird. — Das NH_4-Salz ist in W. und h. A. l., unl. in Ä. — $C_{10}H_{14}O_4Ca$ (bei 110°), $C_{10}H_{14}O_4Ag_2$ (beide analysiert) und das Pb-Salz sind in W. unl. — Die S. geht beim Erhitzen unter CO_2-Abspaltung in eine ungesättigte, einbasische *Säure* $C_9H_{14}O_2$ über.

Bei der Einw. von Natriummalonester u. Dibrom-β-gem-methyläthyltrimethylen, $(CH_3)(C_2H_5)CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, entsteht wie oben Acetylentetracarbonsäureester und *gem-Methyläthylallylmalonsäurediäthylester*, $(CH_3)(C_2H_5C):CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$,

Kp_{14}. 155—156°, D^0_0. 1,0037. Angenehm riechende Fl., welche swl. in **W.** ist ı $KMnO_4$ sofort entfärbt. Die *gem-Methyläthylallylmalonsäure*, $(CH_3)(C_2H_5)C$ $CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$, krystallisiert nicht. — $C_9H_{12}O_4Ag_2$ und $C_9H_{12}O_4Ca$ (bei 110' analysiert, sie sind ebenso wie das Pt-Salz unl. in W.; das NH_4-Salz ist l. - S. spaltet beim Erhitzen CO_2 ab und bildet die *Säure* $(CH_3)(C_2H_5)C:CH$ · $CH_2 \cdot COOH$.

Natriummalonester und Dibromide $R_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ geben also als E prod. bisubstituierte Allylmalonss. u. als Nebenprod. stets Acetylentetracarbon ester. Analog den Darlegungen des Vf.'s in der 1. Mitteilung (l. c.) müfste sic neben diesem Ester ein ringförmiger Trimethylenkohlenwasserstoff bilden, doch ı Angaben Vf.'s vor (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 292; C. **98**. II. 472) nach ı zu schließen auch hier sich Äthylenkohlenwasserstoffe bilden werden. Die B Esters auf anderem Wege, etwa Unreinheit des Ausgangsmaterials, ist ausgeschl Wenn auch das Ausgangsmaterial geringe Mengen von monosubstituierten Acety neben Allenkohlenwasserstoffen enthalten sollte, so bildet sich beim Bromieren ersteren ungesättigtes Monobromid. Versuche mit Dibrom-β-dimethylt thylen, welches, der Darstellung nach nur noch tertiäres Amylbromid enth kann, zeigen im Gegenteil die gröfste Ausbeute an Acetylentetracarbonsäure Weitere Verss., auch mit dem unzweifelhaft rein darstellbaren $(CH_3)_2CBr \cdot C$ $CHBr \cdot CH_3$, sollen diese Rk. u. den Charakter des gebildeten KW-stoffes aufkl (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 349—56. 15/5. St. Petersburg. Chem. Lab. Michael-Artillerieakademie; J. pr. Chem. [2] **59**. 542—56.) DAUG

Hans Stobbe, *Über die Produkte der Einwirkung gesättigter Ketone auf B steinsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat.* Vf. hat früher berichtet (LIEB Ann. **282**. 280; C. **95**. I. 210), dafs bei der Kondensation von Ketonen mit B steinsäureester je zwei isomer SS. entstehen, die er als stereoisomer, und zwar als substituierte Itakon-, bezw. Atikonss. auffafste. Es hat sich jetzt gezeigt, dafs Säurepaare nicht stereoisomer, sondern strukturisomer sind, und dafs die ohne Z schmelzenden SS. nicht die Atikonss., sondern γ-δ-SS. sind. Die aus Acetophe entstehende S. hat z. B. die Konstitution $\frac{C_6H_5}{CH_3}>C<\frac{CH_2 \cdot COOH}{CH \cdot COOH}$. Demnach s die als Atikonss. angeführten SS. zu bezeichnen als *γ-Phenyl-γ-methylenbrenzwe säure* (aus Acetophenon), *γ-Methyl-γ-äthylidenbrenzweinsäure* (aus Methyläthylketo *γ-Phenyl-γ-benzilidenbrenzweinsäure* (aus Desoxybenzoïn), *γ-Benzyl-γ-benzylid brenzweinsäure* (aus Dibenzylketon). (Vortrag gehalten auf der Naturf. Vers. Düsseldorf. Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1898**. II. 93—98.) POSNER.

Ludwig Knorr, *Studien über Tautomerie.* (III. Abhandlung.) *Über isome Diacylbernsteinsäureester und ihre reziproken Umwandlungen in homogenen System* (s. vorläufige Mitteilung Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2387; C. **97**. II. 1102; vgl. d I. Abhandlung LIEBIG's Ann. **293**. 70; C. **96**. II. 1017). Vf. hat von den siebe möglichen inaktiven Formen des Diacetbernsteinsäureesters fünf isoliert. Eine Spa tung der racemischen Formen wird bei der Labilität der Verbb. kaum gelinge Die frühere Definition der „tautomeren“ Substanzen als „Gemische“ isomerer Verbb deren Temperatur oberhalb der Stabilitätsgrenzen der einzelnen Bestandteile lieg modifiziert Vf. dahin, dafs er unterscheidet 1. allelotrope Gemische von wechselseiti sich umlagernden Isomeren u. 2. Pseudomeriefälle, bei denen die Erklärung de Rkk. durch labile Pseudoformen erfolgen mufs. Pseudomerie ist ein Grenzfall de Allelotropie. Schmelzflüsse und Lsgg. der Diacetbernsteinsäureester sind allelotrop Gemische der desmotropen Formen. Die Gleichgewichte lassen sich durch mecha- nische Trennung der Gemengteile verfolgen, da die wechselseitigen Umwandlungen nur langsam verlaufen. Physikalische Methoden dienten zum qualitativen Nachweis

der Veränderung. — Die fünf *isomeren Diacetbernsteinsäureester* (drei Enolformen: α_1 flüssig, α_2 F. 21—22°, α_3 F. 31—32°; zwei Ketoformen: β F. 90°, γ F. 68°) liefern in Lsgg., in der Wärme schneller als in der Kälte, identische allelotrope Gemische. Das endliche Verhältnis von Enol u. Keto ist abhängig vom Lösungsmittel (in Bzl. und in Chlf. = 1 : 1; in Ä. und in Lg. = 3 : 7). Nachgewiesen wurden in diesem Gemisch die drei α- und die β-Form; die γ-Form hat zu grofse Umwandlungsgeschwindigkeit. Die Schmelzflüsse aller fünf Formen sind nach entsprechender Zeit ebenfalls identisch; nachgewiesen wurden α_1, α_3 u. β; das Verhältnis von Enol zu Keto ist = 3 : 2. Die Stabilitätsgrenzen scheinen mit den FF. zusammenzufallen; α_1 ist daher überhaupt nicht haltbar; α_2 und γ wandeln sich, obgleich sie fest sind, allmählich in β um, weil stets Spuren von Lösungsmitteln anhaften, welche die Isomerisierung über α_1 in β bewirken. Beim Erhitzen über den F. wandeln sich alle anderen Formen in β um, solange die Temperatur unter dem F. von β bleibt. Ebenso gehen die drei α-Ester und der γ-Ester durch wiederholte Behandlung mit irgend einem Lösungsmittel in den wl. β-Ester über. Trotzdem ist er nicht der relativ beständigste, weil er in dem bei über 90° hergestellten Schmelzflufs nur zu $^2/_5$ vorhanden ist, während die Enolformen $^3/_5$ ausmachen. Die Ketisierung der Enolformen findet schnell statt durch Schütteln mit wenig Alkali (am besten Sodalsg.); dabei bildet sich der sehr labile γ-Ester. Überschüssiges Alkali lagert die Ketoformen sehr leicht in Enolsalze um. — Bei den drei isomeren *Dibenzoylbernsteinsäureestern* erweist sich die α- (Enol-) Form als im Schmelzflufs und in Lsgg. unbeständigste. Die intermediär auftretende geringe Menge genügt aber, um die Umwandlung der beiden Ketoformen (β u. γ) in einander zu vermitteln. Man erhält identische Schmelzflüsse und Lsgg., gleichgültig, ob man von α, β oder γ ausgeht; β und γ sind etwa gleich stabil, α ist relativ labil. — Bei *Tautomeriefällen* mufs unterschieden werden zwischen festen Substanzen einerseits und flüssigen und gel. andererseits. Die letzteren sind im allgemeinen allelotrope Gemische der desmotropen Isomerie (vergl. Acetyldibenzoylmethan, Mesityloxydoxalester etc.). Wenn das eine Isomere so weit zurücktritt, dafs es praktisch vernachlässigt werden kann, so bezeichnet man es als Pseudoform (vgl. Benzoyldiacetylmethan, Isocarbopyrotritars.). Für die festen tautomeren Substanzen mufs immer eine bestimmte Struktur angenommen werden. Eine Entscheidung über die Struktur ist aber mit den jetzigen chemischen Methoden nicht ausführbar: Alle fünf Diacetbernsteinsäureester verhalten sich bei chemischen Umsetzungen gleichartig.

Experimenteller Teil. Über das Verhalten der isomeren (desmotropen) Diacetbernsteinsäureester in Lsgg. und im Schmelzflufs. Der β-Ester lagert sich bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade, schneller bei 150°, zu $^2/_5$ um in ein Enolgemisch (α_1 u. α_3), das durch Abpressen oder Auslaugen mit Lg. entfernt werden kann. Über 150° tritt Zers. ein. Die Enolisierung in Lsgg. kann man durch Eisenchlorid, durch Abnahme der Ausscheidungen aus heifsen Lsgg. oder durch Zunahme des Brechungsexponenten der Lsgg. feststellen. Aus dem öligen Enolgemisch krystallisiert in der Kältemischung der α_3-Ester aus (F. 30—32°); der α_1-Ester wird auch im Gemisch von fester Kohlens. und Ä. nicht fest. Beim Erhitzen in äth. Lsg. auf 100° entsteht aus dem β-Ester auch α_2-Enolester, der von α_1 durch partielles Schmelzen und Krystallisation aus Lg. befreit wird.

α_1-Ester, ölig (Gemisch von fl. Isomeren?. In W. swl., in den meisten organ. Mitteln sll., in 10 Tln. Lg. l. Zeigt frisch bereitet braune Eisenrk.; n_D^{20}. 1,45—1,46. Geht durch wenig Sodalsg. rasch in den γ-Ester über. Beim Stehen in der Kälte entsteht langsam, in der Hitze schneller der β-Ester. — *α_2-Ester.* Krystalle aus Lg., F. 20—22°. In W. fast unl., in organischen Mitteln, auch in Lg., sll. Giebt eine tief violettrote Eisenrk. n_D^{20}. 1,4545. Ist der labilste der Enolester. Das Natriumsalz ist von dem des α_1-Esters verschieden; durch SS. wird der α_2-Ester zurück-

gebildet. — α_2-*Ester*. Derbe Prismen aus Lg. In W. fast unl.; l. in 2,5 Tl und sll. in den anderen organischen Mitteln. n_D^{20}. 1,4392. Ist bei Zimmertemp unverändert aufzubewahren. Zeigt keine Eisenrk. Wird bei höherer Temp und durch Sodalsg. von 35° wie die anderen α-Ester ketisiert, sekundär ent dann die anderen α-Ester. Die Natriumverb. ist die des α_1-Esters, — γ- (*Ester*. B. durch plötzliche Ketisierung der Enolester mit Sodalsg. von 10%. in abgepreſstem Zustande den F. 68°; aus Lg. bei sehr niedriger Temperatur I chen, F. 74°. Wird in Lsgg. sehr schnell in β-Ester verwandelt; ebenso beim bewahren u. beim Schmelzen. Ist bei 20° l. in 3,81 Tln. A. u. in 25,3 Tln. L

II. Über das Verhalten der isomeren (desmotropen) Dibenzoylb steinsäureester im Schmelzfluſs und in Lsgg. Der α-*Ester* (Enol) tri Schmelzfluſs und in Lsgg. sehr zurück; andere Enolester wurden noch nicht s nachgewiesen. Dickes, gelbes Öl, D^{26}_4. 1,158; n_D^{20}. 1,5471. In W. kl., in organis Mitteln sll., l. in 46 Tln. Lg. In Natronlauge u. Sodalsg. mit gelber Farbe l.; durch Soda nur langsam ketisiert. Beim Aufbewahren, schneller bei 100°, fi Ketisierung statt. Die Lsgg. scheiden nach einigen Stunden Ketoester aus. — β- und γ- (*Keto*-) *Ester* bilden sich bei der Darst. des Dibenzoylbernsteinsäuree etwa zu gleichen Teilen. Trennung durch A. Der β-Ester ist l. in 1400 Tln. in 200 Tln. A.; der γ-Ester in 70 Tln. Lg. und in 12 Tln. A. Durch läng Schmelzen oder Erhitzen in Lsg. entsteht aus jedem von beiden dasselbe Gem gleicher Teile der beiden Ketoformen unter Vermittelung des α-Esters, der aber durch die Eisenchloridrk. nachweisbar ist. (Liebig's Ann. **306**. 332—93. 9/5. [14 Jena. Univ.-Lab.) Rassow

W. Ssemenoff, *Über β-Bromglutarsäure.* (Vorläufige Mitteilung.) In Analc zu Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 115; C. **99**. I. 1070 untersucht Vf. die Glu kons. Er gelangt zum Resultat, daſs auch in der Glutakons. die Wirkung bei Carboxyle nicht die gleiche ist, sondern daſs sich bei der Anlagerung von Halog wasserstoff von den zwei möglichen Verbb. nur die eine bildet, und zwar in Bez auf das der Doppelbindung nähere Carboxyl eine β-Bromverb., die *β-Bromglutarsäu*

$$HO_2C\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H + HBr = HO_2C\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H.$$

Die D. des Ausgangsmaterials, der Glutakons., aus Natriumdicarboxylglutaco säureester nach Conrad und Guthzeit (Liebig's Ann. **222**. 253; C. **84**. 308) gie geringe Ausbeute. Im Gegensatz zu Bolam (J. Chem. Soc. London **70**. [5/12.* 1896 Chem. News **76**. 278; C. **97**. I. 29) erwies sich jedoch mit einigen Abweichungen d Methode von Pechmann u. Jenisch (C. **92**. I. 13) als sehr brauchbar. HBr wurd an die Glutakons. derart angelagert, daſs die S. mit der 3—4-fachen Gewichtsmeng bei 0° gesättigter wss. HBr im Einschluſsrohr bei 40° erwärmt wurde. Nach 24 Stdı war der Inhalt zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle zeigten verschiedene Habitus, jedoch getrocknet alle den gleichen F. 139—140°. Einzelne Formen ware sofort analysenrein, andere muſsten erst getrocknet werden. Eine Krystallwasser bestimmung gab jedoch keinen ganzzahligen Wassergehalt (circa $^3/_8$ H_2O). — Zu Ermittelung der Struktur wurde die S. mit $1^1/_2$ Mol. Sodalsg. gekocht (vgl. Journ russ. phys.-chem. **31**. 283. 296; C. **99**. I. 1205). Es entstand β-Oxyglutars. (80%) u eine flüchtige, einbasische, ungesättigte S., $C_4H_6O_2$. Nach dem Schema des Vf.'s müssen entstehen:

1. $CO_2H\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H + H_2O = CO_2H\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H + HBr.$
2. $CO_2H\cdot CH_2\cdot CH\,\vdots\,Br\cdot\,\vdots\,CH_2\cdot\,\vdots\,CO_2\,\vdots\,H\,\vdots = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H + CO_2 + HBr.$

Die mit Wasserdämpfen übergetriebene S. konnte als die erwartete Vinylessigs. nicht identifiziert werden, stimmt in den Eigenschaften ihrer Ca- und Ba-Salze aber

auch mit den bekannten Krotonss. nicht überein. Vf. behält sich Aufklärung dieses Punktes vor. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 386—94. 15/5. [12/11. 1898.].) DAUGE.

Gust. Komppa, *Über β-β-Dimethylglutarsäure.* Die *β-β-Dimethylglutarsäure* (II.), welche der Vf. zu Synthesen in der Camphergruppe zu verwerten gedenkt, läfst sich in guter Ausbeute durch Einw. von Brom und NaOH auf das *Dimethyldihydroresorcin* (I.) erhalten:

$$\text{I. } (CH_3)_2C<^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CO}>CH_2 \longrightarrow \text{II. } (CH_3)_2C<^{CH_2\cdot COOH}_{CH_2\cdot COOH} + CHBr_3.$$

Bei der Darst. der Verb. I. verfuhr der Vf. etwas anders als VORLÄNDER (LIEBIG's Ann. **294**. 314; C. **97**. I. 540); bei der Umsetzung mit Na-Hypobromit mufs man genügend lange einwirken lassen, weil man sonst *1-Brom-4-dimethylhydroresorcin*, $C_8H_{11}O_2Br$, erhält, glänzende Blättchen aus W. oder Bzl., die bei 173 bis 174° schm. und von NaOBr glatt in *β-β*-Dimethylglutars. umgewandelt werden. — Von letzterer Säure wurden mittels alkoh. Salzsäure noch dargestellt: *Dimethylester*, $(CH_3)_2C(CH_2\cdot COOCH_3)_2$. Stark lichtbrechende Fl.; $D^{20}{}_{20}$. 1,0385; Kp_{15}. 103—104°. — *Diäthylester*, $D^{20}{}_{20}$. 0,9929; Kp_{15}. 127—128° (F. i. D.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1421—24. 12/6. [4/4.] Lab. d. Polytechnikums. Helsingfors.) STELZNER.

Orme Masson u. **B. D. Steele**, *Über das blaue Salz der Fehling'schen Lösung und andere Cupritartrate.* Die Vff. zeigen durch elektrolytische und chemische Experimente, dafs das Salz ein negatives Radikal enthält, dessen einer Teil Kupfer ist, dafs kein Kupfer in elektropositiver Form vorhanden ist, dafs bei der Elektrolyse Kupfer an der Kathode durch eine sekundäre Rk. der Kaliumionen ausgeschieden wird, dafs man durch Zusammenbringen von 5KOH und $4CuC_4H_4O_6$ die blaue Lsg. vollkommen neutral herstellen kann, dafs das blaue Salz durch Fällen mit A. völlig gereinigt werden kann u. nach dem Trocknen im Vakuum die Zus. $K_2C_{12}H_8Cu_4O_{19}\cdot 4H_2O$ hat, dafs es mit einer Reihe von Schwermetallsalzen blaue amorphe Fällungen giebt, dafs die diesen Cupritartraten entsprechende freie S. unbeständig ist und schliefslich dafs ein Überschufs von Alkali ein stark alkal. Salz bildet, welches ebenfalls durch A. abgeschieden werden kann. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 120. 11/5.) POSNER.

Richard Anschütz u. **Thomas Clarke**, *Über die Synthese der Methylocitronensäure aus Oxalsäure und Malonsäure. Dichloroxalsäuremethylester* und Natriummalonsäuremethylester setzen sich bei längerem Kochen in Ä. um nach der Gleichung:

$$CH_3O\cdot CO\cdot CCl_2\cdot OCH_3 + 4NaHC(CO_2CH_3)_2 =$$
$$CH_3O\cdot CO\cdot C[CNa(CO_2CH_3)_2]_2\cdot OCH_3 + 2CH_2(CO_2CH_3)_2 + 2NaCl$$

zur Dinatriumverb. des *Dicarboxymethylocitronensäurepentamethylesters*, aus der durch Salzs. der freie Ester, daraus die Dicarboxymethylocitronens. u. die Methylocitronens. selbst gewonnen werden. [Anm. ANSCHÜTZ schlägt vor, die an Stelle des Wasserstoffs alkoh. Hydroxyle in Hydroxycarbonss. eingetretenen Alkyle durch ein angehängtes „o“ zu kennzeichnen.] — *α-α-Dicarboxymethylocitronensäurepentamethylester*, $C_{14}H_{20}O_{11} = CH(CO_2CH_3)_2\cdot C(OCH_3)(CO_2CH_3)\cdot CH(CO_2CH_3)_2$. Entsteht fast quantitativ. Farblose Tafeln des asymmetrischen Systems (HINTZE und MONKE) aus A. F. 66°. In Bzl. und h. A. ll.; in überschmolzenem Zustand mit Ä. mischbar, in krystallinischem in Ä. wl.; verd. Alkalien lösen unter Wärmeentw. mit tiefgelber Farbe; SS. fällen aus der Lsg. den unveränderten Ester. Dinatriumverbindung, $C_{14}H_{18}O_{11}Na_2$; orangegelbes, amorphes Pulver; in W. und A. ll., in Ä. unl.; wird durch CO_2 nicht verändert. — *α-α-Dicarboxymethylocitronensäure*, $C_9H_{10}O_{11} = CH(CO_2H)_2\cdot C(OCH_3)(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)_2$. B. Aus dem Ester mit Natronlauge von 2%. Sehr kleine Krystalle aus Eg. F. 180—185° unter Zers. In W. und A. ll.;

reagiert stark sauer. Läfst sich wieder verestern. $C_9H_5O_{11}Ag_5$; amorphes Pulver, in W. unl., verpufft beim Erhitzen. $(C_9H_5O_{11})_2Ba_5$; weifser Nd. — *Methylocitronensäure*, $C_7H_{10}O_7$ = $CH_2(CO_2H)\cdot C(OCH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. B. Aus dem Dicarboxyester durch starke Alkalien oder besser verd. heifse Salzs. Sehr kleine Krystalle aus Eg. F. 176—178° unter Zers. Reagiert stark sauer. In W. u. A. ll., in Bzl., Chlf., Lg. unl. $C_7H_7O_7Ag_3$, weifses, amorphes, lichtbeständiges Pulver; in W. unl. $(C_7H_7O_7)_2Ba$; weifses, amorphes, unl. Pulver. $(C_7H_7O_7)_2Ca_3$; weifses, krystallinisches Pulver. — *Methylocitronensäuremethylester*, $C_{10}H_{16}O_7$ = $CH_2(CO_2CH_3)\cdot C(OCH_3)\cdot(CO_2CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. • Farblose Fl. Kp_{12}. 163°. — Der Übergang zur Citronens. oder deren Ester und die B. von Methyloverbb. aus diesen ist noch nicht gelungen. — *α-α-Dimethyl-α-α-dicarboxymethylocitronensäuremethylester*, $C_{18}H_{24}O_{11}$ = $CH_3\cdot C(CO_2CH_3)_2\cdot C(OCH_3)(CO_2CH_3)\cdot C(CH_3)(CO_2CH_3)_2$. B. Beim Erhitzen des Einwirkungsprod. von Natriummalonester auf Dichloroxalsäuremethylester mit Jodmethyl auf 100°. Kleine, weifse Krystalle aus Methylalkohol. F. 100°. In W. unl. Färbt sich nicht mit Alkalien. (LIEBIG's Ann. **306**. 28—38. 27/4. [15/2.] Bonn. Chem. Institut der Univ.) RASSOW.

Arnold H. Peter, *Zur Darstellung gemischter Äther.* Die Angabe von WILLIAMSON (LIEBIG's Ann. **77**. 37; **81**. 73), dafs man aus Äthyl- u. Amylalkohol mittels Schwefels. *Äthylamyläther*, $C_2H_5.O.C_5H_{11}$, bereiten kann, ist zutreffend; dafs GUTHRIE (LIEBIG's Ann. **105**. 37), sowie NORTON und PRESCOTT (Amer. Chem. J. **6**. 244) bei diesem Verf. das gesuchte Prod. nicht erhielten, lag an der Verwendung zu konz. S. — Der Vf. arbeitete wie folgt: Von einem Gemisch aus je 500 g Amylalkohol (Kp. 132—133°) und 95%ig. A. wurden 300 g mit 300 g 85%ig. Schwefels. auf 135—140° erwärmt und der Rest der AA. langsam nachgegeben; es destillierte, unter nur geringer Entw. von SO_2, ein Gemisch von Diäthyläther, A., Äthylamyläther, Amylalkohol und Diamyläther über, das mit geschm. KOH getrocknet wurde. Die Fraktion 79—81° bestand dann gröfstenteils aus dem in W. unl. Äthylamyläther, der völlig rein bei 112° sd. und die D^{18}. 0,761 besafs. — Die durch NORTON und PRESCOTT verbreitete Ansicht, dafs sich gemischte Äther aus Alkoholen und Schwefels. dann nicht mehr erhalten lassen, wenn einer der Alkohole mehr als drei C-Atome enthält, ist also nicht zutreffend; überdies hat MAMONTOW (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 208) kürzlich auf diesem Wege noch gemischte Äther aus Alkoholen mit 19 C-Atomen gewonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1418—21. 12/6. [April.] Lab. von EIMER & AMEND. New-York.) STELZNER.

L. Claisen, *Über kondensierende Wirkung des Cyankaliums auf Aldehyde und auf Gemische von Aldehyden und Ketonen.* Im Anschlufs an die vorläufige Mitteilung von KOHN (Monatshefte d. Chemie **19**. 519; C. **99**. I. 414) über die Einw. von KCN auf aliphatische Aldehyde erinnert Vf. an ältere eigene Verss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3164), die von NIEGEMANN (vergl. Inaug.-Diss. Rostock **1894**) fortgeführt wurden, und über die im folgenden berichtet werden soll.

I. Darstellung von Aldol aus Aldehyd und Cyankalium. Dieselbe gelingt unter folgenden Bedingungen: In 200 g W. von 0° werden allmählich 100 g frisch aus Paraldehyd bereitetem Acetaldehyd eingetragen. Unter gutem Umrühren läfst man nach dem Abkühlen auf —12° langsam eine Lsg. von 2,5 g KCN in 100 g W. zufliefsen und dann ca. 30 Stunden in der Kälte stehen. Nach dem Ausäthern und Abdestillieren des Ä. bleibt ein dicköliger, manchmal rötlich gefärbter Rückstand, aus dem durch Fraktionieren unter 20 mm Druck 40—45 g Aldol, Kp. 80—90 gewonnen wurde. Kp_{20}. des reinen *Aldols* 83° (nach NEWBURY und ORNDORFF [Monatshefte **13**. 516] Kp_{40}. 90—110°). Zur Darst. von *Crotonaldehyd* mufs Aldol in möglichst frischem Zustande verwandt werden. Crotonaldehyd, sofort nach seiner Darst. in Glasröhren eingeschlossen, bleibt wasserhell.

II. Hydracetylaceton und Äthylidenaceton. KCN erwies sich auch geeignet für die Kondensation von Aldehyd und Aceton zum Hydracetylaceton entsprechend dem Schema: $CH_3COH + CH_3COCH_3 = CH_3CH(OH)CH_2COCH_3$. Darst.: Je 105 g Aceton werden, auf —12° abgekühlt, mit einer Lsg. von 5 g KCN in 10 g W. versetzt u. dazu langsam 40 g frisch dargestellten Acetaldehyds gefügt. *Hydracetylaceton*, $C_6H_{10}O_2$, wasserhelle Fl. von Glykolkonsistenz und eigentümlichem Geruch, D^{15}. 0,978, Kp. 176—177°, Kp_{20}. 77—79°, mit W., A., Ä. u. Chlf. in jedem Verhältnis mischbar, liefert sowohl beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf etwa 250°, als auch beim längeren lebhaften Kochen im Kolben über freier Flamme, sowie rascher beim mehrstündigen Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler *Äthylidenaceton*, $CH_3CH{=}CHCOCH_3$, farbloses, dünnfl. Liquidium von anfangs obstartigem, nachher scharf stechendem Geruch, D^{15}. 0,861, Kp. 122°, l. in W. Die Analyse desselben ließ sich nur schwierig ausführen, u. weist Vf. diesbezüglich auf die s. Z. von Kekulé beim Crotonaldehyd erwähnten Schwierigkeiten hin (vgl. Liebig's Ann. **162**. 97). — *Phenylhydrazon des Hydracetylacetons*, $C_{11}H_{16}N_2O$, weiße, seideglänzende Nädelchen, F. 102—103°, swl. in sd. W.

III. Einwirkung von Cyankalium auf Isobutyraldehyd. Vergl. hierzu Kohn (l. c.). Eine Rk. zwischen Aceton, Isobutyraldehyd und KCN findet nicht statt, nur 2 Mol. Isobutyraldehyd vereinigen sich mit 1 Mol. HCN zu einem *Körper* von der Zus. $C_9H_{17}NO_2$, F. 157—158° (Kohn: F. 140°), swl. in k. W., zl. in sd., ll. in A., mit offenbar basischen Eigenschaften. Erst bei längerem Stehen der HCl-Lsg. tritt Spaltung in NH_4Cl und die N-freie Substanz $C_9H_{16}O_3$, F. 95°, ein. Gegen die Auffassung von Kohn, daß der Körper $C_9H_{17}NO_2$ das Cyanhydrin des Isobutyraldols sei, die Verb. $C_9H_{16}O_3$ ein 3,3,5-Trimethylhexan-2-oloid, spricht nach des Vf.'s Ansicht der basische Charakter des ersteren Körpers, sowie die Leichtigkeit, mit der er bei Behandlung mit W. in NH_3 u. das Oxylakton zerfällt. Vf. nimmt vielmehr an, daß in ihm das erste Beispiel eines „inneren" Imidoäthers vorliegt, der sich aus der Cyangruppe u. dem dazu in γ-Stellung befindlichen Hydroxyl in folgender Weise bildet:

$(CH_3)_2CHCHC(CH_3)_2CH(OH)$ mit OH an CH und CN an C $=$ $(CH_3)_2CHCHC(CH_3)_2CH(OH)$ mit O——C=NH.

Zum Schluß erwähnt noch Vf., daß *Benzaldehyd* und Aceton sich mittels KCN zu *Mono-* und *Dibenzalaceton* kondensieren lassen unter gleichzeitiger B. von dem Aldol $C_6H_5CH(OH)CH_2COCH_3$. (Liebig's Ann. **306**. 322—31. 9/5. [17/4.].) Roth.

K. Ulsch, *Einige Beobachtungen bei der Elektrolyse von Rohrzuckerlösungen.* Es findet bei der anodischen Oxydation von Rohrzucker in schwefelsaurer oder alkal. Lsg. keine vollständige Verbrennung des Rohrzuckers zu Kohlens. statt. In den Lsgg. in Schwefels. oder Natronlauge entstehen kleine Mengen von Prodd., die auch durch chemische Oxydationsmittel nicht in CO_2 übergeführt werden. Dagegen ließ sich der bei der Elektrolyse in Barytwasserlsg. hinterbleibende organische Rest durch Permanganat völlig zu CO_2 oxydieren. (Z. f. Elektrochemie **5**. 539—41. 25/5. Weihenstephan.) Bodländer.

Javillier, *Über das Pektin der Quitte.* 2. Mitteilung. (J. Pharm. Chim. [6] **9**. 163; C. **99**. I. 675.) Das vom Vf. dargestellte Pektin drehte die Polarisationsebene stark nach rechts. Das bei 100° getrocknete Präparat in W. gel. zeigte ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +188{,}2°$. Der Einw. sd. verd. SS. ausgesetzt (bei 110° im Autoklaven) werden Pentosen abgespalten, wahrscheinlich Arabinose. Nach dem Verf. von Tollens mit Salpeters. behandelt, erhält man Schleims.; man kann deshalb das Pektin der Quitte als ein *Galaktoaraban* auffassen. Die Diastase der gekeimten Gerste wirkt auf das Quittenpektin ebenso wie auf das Pektin von Gentiana und auf

dasjenige der Stachelbeere; die Fl. von Aspergillus niger und der Speichel sind ohne Einw. auf das erwähnte Pektin (J. Pharm. Chim. [6] **9.** 513—15. 1/6). PROSKAUER.

Em. Bourquelot, *Über die Pektine.* Vf. berichtet über Unterss., welche in seinem Laboratorium zur Fortsetzung der Arbeit von BOURQUELOT und HÉRISSEY (C. r. d. l'Acad. des sciences **127.** 191) über Pektine aus Gentiana, aus Rosenblättern, aus Quitten, Hagebutten und Stachelbeeren unternommen worden sind. Zur Gewinnung der Pektine wurden die Materialien nach der Erschöpfung mit sd. A. im Autoklaven mit Wasser bei 108—110° behandelt, die wss. Lsg. mit A. gefällt und die ausgefällten Pektine nach den bekannten Methoden gereinigt. Im Gegensatz zu den Angaben von FREMY sind diese Pektine aktiv, und zwar hat das *Gentianapektin* $[\alpha]_D = +82,3°$, das *Rosenblätterpektin* $[\alpha]_D = +127°$, das *Quittenpektin* $[\alpha]_D = +188,2°$, das *Hagebuttenpektin* $[\alpha]_D = +165°$ und das *Stachelbeerenpektin* $[\alpha]_D = +194°$. Anscheinend existieren also verschiedenartige Pektine. Bei der Hydrolyse der fünf Pektine entsteht *Arabinose*, beim Behandeln mit HNO_3 *Mucinsäure.*

Setzt man zu einer wss. Pektinlsg. Pektinase (in Form eines Malzauszuges), so wird die Lsg. nach einiger Zeit durch Pektase nicht koagulierbar. Aufserdem entsteht eine geringe Menge eines reduzierenden Zuckers. Koaguliert man erst die Pektinlsg. durch Pektase und behandelt dann das Koagulum mit Pektinase, so verschwindet es allmählich, u. es entsteht auch ein wie vorher reduzierender Zucker. — Setzt man gleichzeitig Pektase und Pektinase zur Pektinlsg., so findet, wenn mehr Pektase als Pektinase vorhanden ist, erst Koagulierung, dann Verflüssigung des Koagulums statt. Ist mehr Pektinase als Pektase vorhanden, so findet die Koagulierung nicht statt. Diese Thatsachen sind also mit der Einw. von Kälberlab und Trypsin auf Caseïn vergleichbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128.** 1241—44. [15/5.*].) HESSE.

G. André, *Über die Konstitution der natürlichen Huminsubstanzen.* Die Arbeit enthält eine durch eine Reihe von tabellarischen Zusammenstellungen vervollständigte Darlegung über einige Unterss. des Vf.'s, deren Resultate bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **128.** 513; C. **99.** I. 731) mitgeteilt worden sind. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21.** 497—511. 20/5.) HESSE.

A. Ssabanejeff, *Isomerie der Salze des Ammoniums, Hydroxylamins und Hydrazins.* II. Mitteilung. (Siehe C. **98.** II. 764.) Gemeinsam mit **A. Dshewachow, M. Efross, Z. Ginsburg, A. Wlassow, J. Lemke** und **M. Prosin** hat Vf. noch folgende Isomeriefälle festgestellt:

Anorganische:

1a. Ammoniumhydroxylaminphosphit, $NH_3 \cdot NH_3O \cdot H_3PO_3$
b. Sekundäres Ammoniumphosphat, $(NH_3)_2 \cdot H_3PO_4$.
2a. Saures Hydroxylaminphosphit, $NH_3O \cdot H_3PO_3$.
b. Primäres Ammoniumphosphat, $NH_3 \cdot H_3PO_4$.

Organische:

3a. Hydroxylaminmuriat, $H \cdot CO_2H \cdot NH_3O$.
b. Saures Ammoniumcarbonat, $CO(OH)_2 \cdot NH_3$.
4a. Hydroxylaminacetat, $CH_3 \cdot COOH \cdot NH_3O$.
b. Glykols. Ammonium, $CH_2(OH) \cdot COOH \cdot NH_3$.
5a. Saures Hydrazinoxalat, $(COOH)_2 \cdot N_2H_4$.
b. Oxamins. Hydroxylamin, $NH_2 \cdot CO \cdot COOH \cdot NH_3O$.
6a. Saures bernsteins. Hydrazin, $C_2H_4(COOH)_2 \cdot N_2H_4$.
b. Succinamins. Hydroxylamin, $NH_2CO \cdot C_2H_4 \cdot COOH \cdot NH_3O$.
7a. Benzoës. Hydroxylamin, $C_6H_5 \cdot COOH \cdot NH_3O$.
b. Salicyls. Ammonium. $C_6H_4(OH)(COOH) \cdot NH_3$.

8a. m-Amidobenzoës. Hydroxylamin, $C_6H_4(NH_2)(COOH) \cdot NH_3O$.
b. Salicyls. Hydrazin, $C_6H_4(OH)(COOH) \cdot N_2H_4$.

Alle Verbb. sind analysiert worden, für jede werden kryoskopische Daten gegeben. Darst. — 1a. nach K. A. Hoffmann u. V. Kohlschütter (Z. anorg. Ch. **16.** 466; C. **98.** I. 1260). — 2a. Sirup. Absoluter A. giebt $(NH_3O)_2 \cdot H_3PO_4$. — 3a. In W. ll., sauer reagierende Nadeln, deren wss. Lsg. durch Kochen sich zers. und keine Hydroxylaminrk. mehr giebt. — 4a. Krystalle. — 4b. Aus Glykols. und der berechneten Menge NH_3 im Vakuum. Wird NH_3 im Überschuſs genommen, so entsteht unter denselben Bedingungen $[CH_2(OH) \cdot COOH] \cdot 2NH_3$, in W. ll., sauer (!) reagierende Nadeln. Beim Eindampfen entsteht das saure Salz (Heintz, Jahresberichte **1861.** 446). — 5a. Sw. in W. l. Nadeln. — 5b. In W. ll. Krystalle. — 6a. Gut ausgebildete, in W. l. Krystalle. — 6b. Geht beim längeren Aufbewahren oder Kochen in Hydroxams. über. — 7a. Swl. in W. — 7b. Aus Salicyls. und wss. NH_3 fällt in der Hitze das wasserfreie Salz aus. — 8a. Swl. in W., l. in A. — 8b. Aus Salicyls. u. Hydrazinhydrat. — 2a, 3a, 4a, 5b, 6b, 7a u. 8a. Aus dem Ba-Salz der entspr. SS. u. der schwefels. N-Base.

Oxydation von Hydrazinsulfat mittels Platinschwarz wurde gelegentlich der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit bemerkt. Durch verd. wss. Hydrazinsulfat, in welchem Platinschwarz suspendiert war, wurde ein O-Strom streichen gelassen. Nach 1—2 Stdn. konnte Hydrazin nicht mehr nachgewiesen werden. Die Unters. ergab folgenden Gang der Rk.:

$$4N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 5O = 3N_2 + 5H_2O + (NH_4)_2SO_4 + 3H_2SO_4.$$

(Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31.** 375—83. 15/5. [4/2.] Moskau. Chem. Univ.-Lab.)
Dauge.

G. Ponzio, *Über ein Ketopseudonitrol.* Bei der Umwandlung von Isonitrosoketonen in Acidyldinitrokohlenwasserstoffen durch N_2O_4 (vgl. Gaz. chim. ital. **28.** I. 271; C. **97.** I. 857) ist wahrscheinlich stets die intermediäre B. von *Ketopseudonitrolen* anzunehmen:

$$R \cdot CO \cdot C(NOH) \cdot R' \longrightarrow R \cdot CO \cdot C(N_2O_3) \cdot R' \longrightarrow R \cdot CO \cdot C(N_2O_4) \cdot R_,.$$

Gefaſst wurde das *Amylketopseudonitrol*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(N_2O_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, wegen seiner Schwerlöslichkeit in Ä. Durch weitere Oxydation geht es in Acetyldinitropropan über, das durch Zersetzungsprodd. nachgewiesen wurde. — *Amylketopseudonitrol*, $C_5H_8N_2O_4$. B. Aus Isonitrosomethylpropylketon in Ä. durch N_2O_4 bei —18°. (Die blaue Lsg. enthält Acetylpropionyl, $CH_3 \cdot CO \cdot COC_2H_5$, und Dinitropropan, $C_2H_5 \cdot CH(N_2O_4)$.) Weiſse Prismen mit bläulichem Schimmer. F. 64° zu blauer Fl. Zers. bei 65°. Zerfällt in einigen Tagen. In W. und Lg. unl., in A., Ä., Bzl. wl., in Chlf. l. mit blauer Farbe. Beim Erhitzen zers. es sich zu Acetylpropionyl und Acetyldinitropropan; das letztere entsteht auch durch N_2O_4. Kalilauge (von 10%) spaltet zu Essigs. und *Propylnitrolsäure*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NOH) \cdot NO_2$ (F. 66°). (J. pr. Chem. [2] **59.** 493—96. 15/5. Turin. Univ.-Lab.) Rassow.

W. Autenrieth u. K. Wolff, *Zur Kenntnis des Trimethylenmerkaptans und der Trimethylendisulfone.* Das von Hagelberg (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23.** 1083; C. **90.** I. 934) durch Reduktion von Trimethylenrhodanid mit Zn + HCl zuerst dargestellte *Trimethylenmerkaptan*, $HS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$, erhält man bequemer durch Umsetzung von Trimethylenbromid mit alkoh. KSH-Lsg.; wasserhelles, stark lichtbrechendes, widerlich riechendes Öl; Kp. 169—170°; leicht flüchtig mit Wasserdampf; wl. in W.; mischbar mit A., Ä., Bzl., $CHCl_3$. — Pb-Salz, $C_3H_6S_2Pb$, citronengelbes, amorphes Pulver; unl. in W., A. — Bei der Oxydation des Merkaptans mit Jod in Alkali fällt ein flockiger Nd. aus, der viel Schwefel u. anscheinend Polymerisationsprodd. des Monosulfids (I.), dagegen nur wenig *Trimethylendisulfid* (II.) enthält.

Letzteres entsteht dagegen in guter Ausbeute bei der Einw. von Brom Trimethylenmerkaptan in $CHCl_3$-Lsg.; weifses, mikrokrystallin. Pulver; F. unl. in W., A., Ä.; zl. in h. $CHCl_3$, Bzl. — Der Vf. vermutet, dafs diesem die doppelte Molekulargröfse zukommt, dafs es also als *Ditrimethylentetrasul* aufzufassen sei. — Das Trimethylenmerkaptan giebt leicht Ester u. Äther; bilden sich durch Zusammenschmelzen mit Säureanhydriden und etwas Zn

$$\text{I. } CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>S \qquad \text{II. } CH_2<^{CH_2\cdot S}_{CH_2\cdot S} \qquad \text{III. } CH_2<^{CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2}_{CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2}>$$

durch Behandlung mit Säurechloriden und verd. Alkali, letztere durch Ei Jodalkylen auf die alkoh. Lsg. in Ggw. von Na-Äthylat; durch $KMnO_4$ u. Schwefels. sind diese Verbb. glatt zu Disulfonen oxydierbar. — *Dibenzoyltri merkaptan*, $CH_2(CH_2\cdot S\cdot COC_6H_5)_2$, farbloses Öl. — *Phtalsäuredithiotrimeth* (IV.), glänzende Prismen aus verd. A.; F. 150—151°; unl. in W., zll. in

$$\text{IV. } C_6H_4<^{CO\cdot S\cdot CH_2}_{CO\cdot S\cdot CH_2}>CH_2$$

$CHCl_3$, Bzl. — Die *Dimethyl-*, *Diäthyl-* u. *äther des Trimethylenmerkaptans* sind Ö welchen das letztere, $CH_2(CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$, einen aromatischen Geruch unter 8—9 mm Druck bei 218—221° nahezu unzers. sd. — *Trimethylendimetl* $CH_2(CH_2\cdot SO_2\cdot CH_3)_2$, Nädelchen aus W.; F. 155°; zll. in h. W., A.; fast u $CHCl_3$. — *Trimethylendiäthylsulfon*, $CH_2(CH_2\cdot SO_2\cdot C_2H_5)_2$, stark glänzende oder seidenglänzende Nädelchen aus W.; F. 184°; swl. in Ä., $CHCl_3$, Bzl., *Trimethylendibenzylsulfon*, $CH_2(CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$, Blättchen aus verd. F. 189°; swl. in k. W. — Der STUFFER'schen Verseifungsregel für Disulfo BAUMANN, WALTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1125; C. **93**. II. 27) ents dafs die Trimethylendisulfone, bei welchen die SO_2R-Gruppen nicht an ben C-Atomen haften, gegen Alkali beständig sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. bis 1375. 12/6. [1/5.] Medizin. Abteil. d. Univ.-Lab. Freiburg i. B.) STE

W. Autenrieth u. K. Wolff, *Über cyklische Disulfide und Disulfon* einer Übersicht über die wenigen, bisher bekannt gewordenen Verbb., welc Kohlenstoff noch Schwefel im Ringe enthalten, teilen die Vff. mit, dafs es lungen sei, durch Kondensation des Trimethylenmerkaptans (vgl. das vora Ref.) mit Aldehyden, Ketonen und Ketonss. mittels trockenem HCl zu Disulfonen zu gelangen, deren Ring aus 4, 5 oder 6 C-Atomen und 2 S-At steht. Die fast immer in guter Ausbeute entstehenden Merkaptale und M sind meist farblose, nicht unangenehm riechende Fll., die im luftverdünnt unzers. destilliert werden können; die cyklischen Disulfone sind geruch krystallisierende Stoffe von grofser Beständigkeit. Die Methylengruppe, welch den beiden SO_2-Gruppen steht, besitzt sauren Charakter; H-Atome derse durch Brom und, wenn auch schwerer, durch Alkyle ersetzbar. — *Tetrame disulfid* (I.) ist, wegen der Neigung des Formaldehyds, unter den Versuchsbe polymere Prodd. zu bilden, aus Trimethylenmerkaptan, 40%ig. CH_2O-Lsg. Salzs. nur schwer erhältlich; das ölige Prod. wurde deshalb durch KM

$$\text{I. } CH_2<^{CH_2\cdot S}_{CH_2\cdot S}>CH_2 \qquad \text{II. } CH_2<^{CH_2\cdot SO_2}_{CH_2\cdot SO_2}>CH_2 \qquad \text{III. } CH_2<^{CH_2\cdot S}_{CH_2\cdot S}$$

Tetramethylen-1,3-disulfon (II.) oxydiert. Nadeln aus W. oder stark ver sich gegen 300° braun bis schwarz färben u. bei weiterem Erhitzen unter Z wl. in k. W., sd. A.; unl. in Äther, $CHCl_3$. — *2-2-Dibromtetramethylen-1* (III.) bildet sich beim Zufügen von Bromwasser zur heifsen wss. Lsg. der perlmutterglänzende Blättchen aus W.; F. 288°; fast unl. in k. W., A., $CHCl_3$. — *2-Methyltetramethylen-1,3-disulfid*, $C_5H_{10}S_2$, entsteht aus rei

aldehyd und Trimethylenmerkaptan leicht und glatt; schon bei gewöhnlicher Temp. sehr flüchtiges Öl; Kp_{8-10}. 79—80; unl. in W., mit organischen Solvenzien in jedem Verhältnis mischbar. — *2-Methyltetramethylen-1,3-disulfon*, $C_5H_{10}S_2O_4$. Sehr lange Nadeln aus W.; F. 261—262°; zll. in h. W., sd. A.; unl. in Ä., $CHCl_3$; wird, entgegen der Stuffer'schen Regel, von Alkalien verseift; läfst sich durch 12-stündiges Kochen mit Benzylchlorid und Na-Äthylatlsg. benzylieren. — *2-Methyl-2-benzyltetramethylen-1,3-disulfon*, $C_{12}H_{16}S_2O_4$, glänzende Blättchen; F. 158°; zll. in A., unl. in Ä. — *2-Äthyltetramethylen-1,3-disulfid*, $C_6H_{12}S_2$, aus dem Merkaptan und Propylaldehyd, ist ein eigentümlich riechendes Öl. — *2-Äthyltetramethylen-1,3-disulfon*, $C_6H_{12}S_2O_4$, Krystalle; F. 209°. — *2-Phenyltetramethylen-1,3-disulfid*, $C_{10}H_{12}S_2$, bei Verwendung von Benzaldehyd gewonnen; angenehm riechende, glänzende Blättchen aus A.; F. 70—71°; unl. in W.; ll. in A., Ä., $CHCl_3$. — *2-Phenyltetramethylen-1,3-disulfon*, $C_{10}H_{12}S_2O_4$, Nadeln aus A.; F. 264—265°; in wss. Lsg. leicht bromierbar. — *2-Phenyl-2-bromtetramethylen-1,3-disulfon*, $C_{10}H_{11}S_2BrO_4$, flache Nadeln und Blättchen aus W.; F. 233° unter Zers.; fast unl. in W., A., Ä.

Trimethylenmerkaptole. *2,2-Dimethyltetramethylen-1,3-disulfid*, $C_6H_{12}S_2$, aus Trimethylenmerkaptan und Aceton; aromatisch riechendes Öl; Kp_{8-10}. 79—81°. — *2,2-Dimethyltetramethylen-1,3-disulfon*, $C_6H_{12}S_2O_4$, Prismen aus W.; F. 246°; zll. in h. W., A.; unl. in Ä. — *2-Methyl-2-propyltetramethylen-1,3-disulfid*, $C_8H_{16}S_2$, aus Methylpropylketon; eigentümlich riechende Fl. — *2-Methyl-2-propyltetramethylen-1,3-disulfon*, $C_8H_{16}S_2O_4$, Prismen aus A.; F. 202—204°. — Das Merkaptol aus Trimethylenmerkaptan und Acetophenon blieb ölig; bei der Oxydation ergab es das *2-Methyl-2-phenyltetramethylen-1,3-disulfon*, $C_{11}H_{14}S_2O_4$, feine Prismen aus verd. A., F. 260°. — *2,2-Diphenyltetramethylen-1,3-disulfid*, $C_{16}H_{16}S_2$, aus Benzophenon; grofse, glänzende Blättchen aus ziemlich viel A.; F. 110°; ll. in Ä.; h. A.; unl. in Wasser; riecht angenehm aromatisch; wurde mit $KMnO_4$ u. verd. Schwefels. in Bzl. oxydiert. — *2,2-Diphenyltetramethylen-1,3-disulfon*, $C_{16}H_{16}S_2O_4$, glänzende Prismen aus A.; F. 256—257°; fast unl. in k. W., Ä., swl. in Bzl., k. A. — Mit Trimethylenmerkaptan reagiert der *Acetessigester* in seiner Keto-Form unter B. eines sulfidartig riechenden, öligen Merkaptols, das mit $KMnO_4$ in schlechter Ausbeute den *Tetramethylen-1,3-disulfon-2-methyl-2-essigsäureäthylester* (IV.) ergab, Nadeln aus W. oder verd. A., die bei 157° schm.

Während es mit Methylenjodid in komplizierter Weise reagiert, liefert das Trimethylenmerkaptannatrium mit Äthylenbromid und Trimethylenbromid in A., wenn auch nicht glatt, das *Pentamethylen-1,4-disulfid* (V.) u. *Hexamethylen-1,5-disulfid* (VI.), Öle, welche sich mit $KMnO_4$ u. Schwefels. zu den zugehörigen Disulfonen oxydieren

IV. $CH_2<{CH_2\cdot SO_2 \atop CH_2\cdot SO_2}>C<{CH_3 \atop CH_2CO_2C_2H_5}$ V. $CH_2<{CH_2\cdot S\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot S\cdot CH_2}$

VI. $CH_2<{CH_2\cdot S\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot S\cdot CH_2}>CH_2$.

liefsen. — *Pentamethylen-1,4-disulfon*, $C_5H_{10}S_2O_4$, Prismen aus W.; F. 282°; zll. in h. W., A., unl. in Ä.; wird von sd. KOH verseift. — *Hexamethylen-1-5-disulfon*, $C_6H_{12}S_2O_4$, glänzende Prismen aus W.; F. 258—259°; swl. in k. A.; unl. in Äther, $CHCl_3$, Bzl.; wird von Alkalien in der Siedehitze gespalten. — Am Schlufs ihrer Abhandlung weisen die Vff. darauf hin, dafs die Kondensation mit Merkaptanen zum Nachweis von CO-Gruppen dienen und auch dann Verwendung finden kann, wenn es sich um die Entscheidung der Frage handelt, ob eine Verb. in der Keto- oder der Enol-Form vorliegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1375—90. 12/6. [1/5.] Medizin. Abteil. d. Univ.-Lab. Freiburg i. Br.) Stelzner.

H. C. Harold Carpenter u. **William H. Perkin** jun., *Die Einwirkung von Äthylendibromid und Trimethylendibromid auf die Natriumsalze des Cyanessigsäureäthylesters. Cyantrimethylencarbonsäureester*, $\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CN\\ COOC_2H_5\end{matrix}$, entsteht durch Einw. von Äthylenbromid auf Natriumcyanessigsäureester. Farblose, bewegliche Fl. vom Kp_{766}. 210—211°. D^0_4. 1,0783. Derselbe löst sich in Ammoniak unter B. des Amids. (Glänzende Nadeln. F. 160°.) Kalte, methylalkoh. Kalilauge verseift den Ester sofort. Die *Cyantrimethylencarbonsäure* bildet lange, farblose Prismen vom F. 148°. Es gelingt nicht, aus dieser S. durch Abspaltung von Kohlens. Cyantrimethylen zu erhalten. Das Silbersalz bildet glänzende Prismen (aus W.). Kocht man die S. mit wss. Kalilauge, so bildet sich Trimethylendicarbons. Bei der Einw. des Äthylenbromids auf Natriumcyanessigsäureester entstehen noch zwei krystallinische Verbb. (FF. 119° und 95—96°), die noch nicht aufgeklärt sind.

Cyantetramethylencarbonsäureester, $\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ |\quad\quad |\\ CH_2-C(CN)\cdot COOC_2H_5\end{matrix}$, entsteht durch Einw. von Trimethylenbromid auf Natriumcyanessigester. Farblose Fl. Kp_{766}. 213—214°. D^0_4. 1,0633, löst sich in Ammoniak, aber das entstehende Amid liefs sich nicht krystallisieren. Mit kalter methylalkoh. Kalilauge entsteht *Cyantetramethylencarbonsäure*. Lange, seidige Nadeln aus CS_2-Ä. F. 69—70°. Unzersetzt sublimierbar. Mit Kochen der wss. Kalilauge entsteht Tetramethylendicarbons. (F. 157°.) (Proceedings Chem. Soc. **15**. 133—35. 24/5.) POSNER.

H. Geisenheimer und **R. Anschütz**, *Über die Produkte der Einwirkung von Harnstoff auf Dioxobernsteinsäureester.* Die bisherigen Unterss. über das Verhalten der o-Dioxoverbb. gegen Harnstoff ergaben in allen Fällen Kondensationsprodd. mit 2 Mol. Harnstoff unter Austritt von 2 Mol. W., bei den o-Chinonen auch Verbb. mit nur 1 Mol. Harnstoff unter Austritt von 1 Mol. W. Ein entsprechendes Ergebnis hatte auch die Unters. des rohen Dioxyweinsäureesters geliefert. (ANSCHÜTZ u. GELDERMANN, LIEBIG's Ann. **261**. 131; C. **91**. I. 534.) Vorliegende Wiederholung der Rk. mit dem reinen Dioxoybernsteinsäureester ergab jedoch, dafs hierbei überhaupt keine Kondensation, sondern Anlagerung von 1 Mol. Harnstoff an 1 Mol. Ester stattfindet. Die nähere Unters. macht für dieses Prod. die Formel $\begin{matrix}ROOC\cdot C(OH)\cdot NH\\ ROOC\cdot C(OH)\cdot NH\end{matrix}>CO$ wahrscheinlich. Das früher erhaltene Kondensationsprodukt bildet sich nur bei Ggw. von Chlorwasserstoff.

1. Harnstoffabkömmlinge des Dioxobernsteinsäureäthylesters. *Dioxobernsteinsäureäthylestermonureïn*, $C_9H_{14}N_2O_7$. (Siehe Einleitung) 6 g fein gepulverter trockner Harnstoff in 18 g Eg., gelöst werden lauwarm, mit 20,2 g Dioxobernsteinsäureester versetzt und 6 Stunden auf höchstens 70° erwärmt. Durchsichtige rhombische Täfelchen oder Krusten aus A. oder W. F. unscharf 155—165°, l. in W., A. und Eg., unl. in Ä., Chlf. und KW-stoffen. Beim Erhitzen mit Harnstoff u. salzsäurehaltigem A. auf 100° bildet sich das vorher erwähnten Diureïn. *Monureïndiacetdioxybernsteinsäureäthylester*, $C_{13}H_{18}N_2O_9$, entsteht beim Erwärmen des Monureïns mit Eg. und Acetylchlorid auf 100° u. Eingiefsen des Prod. in Ä. Kugelige Warzen. F. 158—159°. Beim Kochen mit W. wird das Monureïn zurückgebildet. *Monureïndioxysuccinamid*, $C_5H_8N_4O_5$. In die alkoh. Lsg. des Monureïns wird Ammoniakgas eingeleitet. Weifses Pulver. Zers. sich bei 179°. *Monureïndiäthoxybernsteinsäureäthylester*, $\begin{matrix}C_2H_5OOC\cdot C(OC_2H_5)\cdot NH\\ C_2H_5OOC\cdot C(OC_2H_5)\cdot NH\end{matrix}>CO$, entsteht, wenn man die salzsäurehaltige alkoh. Lsg. von Ester u. Harnstoff erhitzt, aber vor Beginn der Diureïnausscheidung erkalten läfst. Weifse Krystalle aus A. oder W. Zers. sich bei 187—188°, ll. in

Chlf., A., zwl. in Bzl., unl. in Ä. und PAe. Die Verb. entsteht auch aus dem am Anfang beschriebenen Monureïn durch Kochen mit salzsäurehaltigem A. Das Diureïn entsteht aus diesem Zwischenprod. durch Kondensation mit Harnstoff und Austritt von 2 Mol. A. Läfst man die Verb. mit überschüssigem alkoh. Ammoniak lange Zeit stehen, so entsteht *Monureïndiamidosuccinamid*, $C_5H_{10}N_6O_3$, durch Ersatz der 4 Äthoxyle durch NH_2. Krystallwärzchen, die ohne zu schmelzen verkohlen. Erhitzt man das Monureïn oder auch die Äthoxylverb. mit überschüssigem Phosphortrichlorid 6 Stunden auf 100°, trägt in absoluten A. ein und verdunstet den A. im Vakuum, so entsteht eine *Verbindung* $C_9H_{12}N_2O_5$. Gelbliche Nädelchen aus Aceton. F. 200 bis 201°; l. in h. W., A., Chlf., Eg. wl. in Bzl., swl. in Lg. und Ä. Die Verb. hat wahrscheinlich eine der beiden folgenden Formeln:

$C_2H_5OOC{\cdot}C{\cdot}NH \searrow$ / $C_2H_5OOC{\cdot}C{\cdot}NH \nearrow$ CO (Doppelbindung zwischen den C) oder $C_2H_5OOC{\cdot}CH{\cdot}NH \searrow$ / $C_2H_5OOC{\cdot}C{=\!=}N \nearrow$ CO.

Der schon bekannte *Diureïnbernsteinsäureäthylester* färbt sich gegen 240° gelb und zers. sich bei 268—269°. Trägt man in seine h. wss. Lsg. Ammoniumcarbonat u. kocht, so entsteht *diureïnbernsteinsaures Ammonium*, $C_2(NH{\cdot}CONH)_2(CO_2NH_4)_2 + H_2O$. Rhombische Krystalle aus W. Ag-Salz, $C_2(NHCONH)_2{\cdot}(CO_2Ag)_2$. Krystallin. Nd. *Diureïnbernsteinsäure*, $C_6H_6N_4O_6$. Durch Zers. des Bleisalzes mit H_2S u. Einengen der Lsg. im Vakuum Krystallaggregate aus W. Zers. sich bei 183—184°.

2. Harnstoffabkömmlinge des Dioxobernsteinsäuremethylesters. *Monureïndioxybernsteinsäuremethylester*, $C_7H_{10}N_2O_7$, entsteht analog dem Äthylester, aber schon ohne Erwärmen. Krystalle aus W., F. 179—180°, bei 165° Gelbfärbung. *Monureïndimethoxybernsteinsäuremethylester*, $C_9H_{14}N_2O_7$, bildet sich beim Erhitzen des Methylesters mit Harnstoff in salzsäurehaltigem Methyla. Weifse Krusten aus Chlf. Zers. sich bei 200—203°. Von bitterem Geschmack. *Diureïnbernsteinsäuremethylester*, $C_8H_{10}N_4O_6$, wird am besten durch wiederholtes Eindampfen des Methylesters mit salzsäurehaltiger, methylalkoh. Harnstofflsg. erhalten. Kleine Nadeln aus W. Zers. sich gegen 280°.

Monomethyldiureïnbernsteinsäureäthylester, $C_{11}H_{16}N_4O_6$, entsteht durch Kondensation von Methylharnstoff mit der vorherbeschriebenen Äthoxyverb. bei Ggw. von Salzs. Kleine Nadeln aus W. F. 248—249° unter Gasentwicklung.

Kocht man alkoh. Thioharnstofflsg. mit Dioxobernsteinsäureester, destilliert im Vakuum ab und behandelt mit Chlf., so entsteht das *Anlagerungsprodukt* $C_9H_{14}{\cdot}N_2SO_6$. Weifse, rhombische Kryställchen aus Essigester. Färbt sich bei 135° rotgelb. F. 150—151° unter Gasentwickelung. Zers. sich beim Kochen mit W. unter B. eines hellgelben, schwefelhaltigen Körpers vom F. 204°. (Liebig's Ann. **306**. 38 bis 71.) Posner.

C. Schuyten, *Über das Doppelchlorür von Kupfer und Antipyrin.* Trotz der Zweiwertigkeit des Cu enthielt das Doppelsalicylat von Kupfer und Antipyrin (vgl. Bull. Acad. roy. Belgique [3] **35**. 836; C. **98**. II. 704) nur ein Molekül Base. Es war daher von Interesse, die Zus. ähnlicher Kupfersalze festzustellen. Aus einem Gemisch der Lsgg. von $CuCl_2$ und Antipyrin erhielt Vf. rubinrote Nadeln, F. 145°, eines wasserfreien Salzes von der Zus. $CuCl_2(C_{11}H_{12}N_2O)_2$. Ihre wss. grüngefärbte Lsg. reagiert sauer und giebt die charakteristischen Rkk. von Kupfer u. Antipyrin. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **37**. 140—42. [Dezember 1898.] Antwerpen. Privatlab.). Roth.

C. F. Cross, **E. J. Bevan** und **T. Heiberg**, *Oxydation von Furfural durch Wasserstoffsuperoxyd.* Versetzt man eine 2—4%ig. wss. Lsg. von Furfural bei Ggw. kleiner Mengen von Eisensalzen bei 40° mit Wasserstoffsuperoxyd, bis die charakteristische Rk. des Aldehyds mit Anilinacetat nicht mehr erhalten wird, so werden

2—3 Mol. Peroxyd verbraucht. Als Prodd. der Oxydation entstehen *Hydroxyfurfural*, das mit Phenylhydrazin isoliert wurde, und *Hydroxybrenzschleimsäure*. Das Hydroxyfurfural scheint die OH- und CHO-Gruppe in 1 : 2-Stellung zu enthalten. Bei weiterer Einw. des Superoxyds wird der Furfuranring gesprengt, und es entstehen Ameisens., Essigs. und Oxals. u. als Zwischenprodd. wahrscheinlich Oxyketose. Das Hydroxyfurfural giebt ähnliche Farbrkk. mit Phloroglucin und Resorcin, wie Lignocellulose, scheint also ein Bestandteil der letzteren zu sein. Da Hydroxyfurfural ein normales Prod. der Kondensation ist, welche den Holzbildungsprozefs begleitet, entsteht es wahrscheinlich auch unter Einw. der kondensierenden SS., welche zur Furfuralbestimmung benutzt werden; das auf diese Weise isolierte Furfural stellt also wahrscheinlich nicht die Gesamtmenge der vorhandenen Furfuranderivate dar (Proceedings Chem. Soc. **15**. 130—31. 24/5.) Posner.

C. Schuyten, *Über metallische Benzopyrine*. Verbb. dieser Art von einem analogen Bau, wie die salicylsauren Doppelsalze von Metall und Antipyrin (vergl. Bull. Acad. roy. Belgique [3] **36**. 172; C. **98**. II. 888) sind nach den Verss. des Vf.'s nicht existenzfähig. Von den untersuchten Benzoaten nahmen die des Fe, Al, Cu u. Ur noch die gröfsten Mengen Antipyrin auf u. hielten es am hartnäckigsten fest; aber auch sie bilden eben so wenig wie die anderen Benzoate des Mg, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Ag, Cd, Au, Hg u. Pb, u. die Benzoës. selbst, mit Antipyrin konstante Verbb., sondern nur mehr oder weniger beständige Gemische. Vf. beschreibt im einzelnen Eigenschaften und Verhalten der bei den verschiedenen Benzoaten erhaltenen Körper, doch mufs in bezug hierauf auf die Originalarbeit verwiesen werden. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **37**. 126—34. [November 1898.] Antwerpen. Privatlab.). Roth.

C. Schuyten, *Über die Konstitution der metallischen Salipyrine*. Aus der Nichtexistenz der Benzopyrine (s. vorst. Ref.) folgert Vf., dafs die Kombinationsfähigkeit der Metallsalicylate mit Antipyrin durch das Vorhandensein des Phenolhydroxyls bedingt wird. Doch kann diese Eigenschaft der betreffenden OH-Gruppe leicht wieder aufgehoben werden, wie z. B. durch die Ggw. der für Anhydride charakteristischen Gruppen. So verbinden sich Phtaleïne nicht mit Antipyrin. Die bisher erhaltenen Salipyrine teilt Vf. ein in die vom Typus Fe, von dem des Mg (Mn, Co, Ni, Zn, Cd), von dem des Cu(Pb) und schliefslich in diejenigen, die sich nicht nach denselben Methoden u. unter den gewöhnlichen Bedingungen darstellen lassen, wie die des Al, Cr, Ag, Au, Hg und Ur. Für die drei ersten Typen stellt Vf. auch Konstitutionsformeln auf mit eigentümlichen Bindungsverhältnissen u. weist zum Schlufs auf die grofsen Schwierigkeiten hin, auf die der Chemiker noch immer stöfst, wenn er versucht, die Konstitution der studierten Verbb. zu entwickeln. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **37**. 135—39. [November 1898.] Antwerpen. Privatlab.) Roth.

Johannes Thiele, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen*. 1. Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen. Die Schwierigkeiten, welche sich bei der Deutung der an Körpern mit Doppelbindungen auftretenden Erscheinungen zeigen, führt Vf. darauf zurück, dafs das Wesen der Doppelbindung bisher nicht genügend berücksichtigt worden ist. Um sie zu überwinden, nimmt Vf. an, dafs bei Körpern, denen man Doppelbindungen zuschreibt, zwei Affinitäten jedes der beteiligten Atome zur Bindung derselben verwendet werden, dafs aber die Affinitätskraft nicht völlig verbraucht ist, sondern dafs an jedem der Atome noch ein Affinitätsrest oder eine *Partialvalenz* vorhanden ist, die zur Ursache der Additionsfähigkeit wird; symbolisch wird das wie folgt ausgedrückt $\underset{\vdots}{C}=\underset{\vdots}{C}$, $\underset{\vdots}{C}=\underset{\vdots}{O}$, wo ...... die Partialvalenz andeutet.

Das System benachbarter Doppelbindungen C : C·C : C addiert Wasserstoff und Brom, und zwar an den Enden. Die Additionsfähigkeit der mittleren C-Atome hat

also aufgehört, ihre Partialvalenzen müssen sich ausgeglichen haben, was durch das Schema C : C·C : C wiedergegeben werden soll; dadurch ist eine neue Doppelbindung ohne Partialvalenzen entstanden, die als *inaktive Doppelbindung* bezeichnet wird, während man das System der benachbarten Doppelbindungen mit ausgeglichenen inneren Partialvalenzen *konjugiert* nennt. Tritt an den Enden dieses Systems Addition ein, so werden an den mittleren C-Atomen Affinitätsreste frei, die zur B. einer *aktiven Doppelbindung* Veranlassung geben, aus C : C·C : C wird dann HC·C : C·CH. Diese Anschauungen bilden den Kern der Theorie des Vf.; sie lassen sich auch auf andere Systeme benachbarter Doppelbindungen übertragen, wie C:C·C:O oder O:C·C:O etc.

I. Die Natur der doppelten Bindung. Da Doppelbindungen aller Art additionsfähig sind, so sind nicht nur Äthylenkörper, sondern auch Aldehyde, Carbonsa. etc. als ungesättigte Verbb. im weiteren Sinne anzusehen. Nach Thomsen's Berechnung ist die Bildungswärme der Äthylenbindung kleiner als die zweier einfacher Bindungen, d. h. beim Zustandekommen einer Äthylenbindung wird nicht alle Energie der beteiligten C-Valenzen verbraucht, sondern es bleibt noch ein Affinitätsrest, eine Partialvalenz, übrig. Den Additionsvorgang kann man sich dann so vorstellen, daß der Addend zuerst die Partialvalenz, dann eine ganze Affinität beansprucht. Auf die Möglichkeit und Art der Addition hat die Natur der Addenden großen Einfluß; so wird N : N schwer Halogene addieren, da N sich nur schwer mit Halogen verbindet, Wasserstoff addiert sich leichter an O als an C, SO_3Na leichter an C etc.

II. Konjugierte Systeme benachbarter Doppelbindungen. Das System C : C wird durch Natriumamalgam nicht mehr angegriffen, das Carbonyl der Aldehyde und Ketone addiert dagegen leicht Wasserstoff; in den α-β- ungesättigten Ketonen kehrt sich dies Verhältnis scheinbar um, denn in ihnen wird zunächst die Doppelbindung, dann das CO reduziert. Ganz anders verhält sich das System C : C·C : C bei der Reduktion, wenn es durch benachbartes CO reduzierbar geworden ist; es wird nicht etwa nur eine Doppelbindung reduziert, sondern beide Doppelbindungen werden angegriffen unter B. einer neuen mittleren Doppelbindung. Allgemein läßt sich sagen, daß zwischen zwei benachbarten Doppelbindungen durch Ausgleich der inneren Partialvalenzen eine neue, wegen des Fehlens der Partialvalenzen inaktive, reaktionsunfähige Doppelbindung entsteht. Tritt Addition an den Enden des Systems ein, so wird die mittlere Doppelbindung durch Auftreten der Partialvalenzen wieder reaktionsfähig. Wie gegen Wasserstoff, so verhält sich das System C : C·C : C auch gegen Brom, die Phenylcinnamenylacryls. und Dibenzalpropions. sind Beispiele dafür. Das System O : C·C : O addiert ebenso in 1,4-Stellung; so liefert Benzil bei der Reduktion ein Stilbendiol, das als solches nicht existenzfähig, aber in Gestalt des Diacetates beständig ist. Hiernach ist die Erklärung Klinger's für die B. des Isobenzils aus Benzoylchlorid u. Natriumamalgam (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24.** 1264; C. **91.** 1061) richtig, der aus dem Benzoïn gebildete Glykol C_6H_5·C(OH) : C(OH)·C_6H_5 wird durch Überschuß an C_6H_5·COCl benzoyliert unter B. von C_6H_5·C(O·CO·C_6H_5) : C(O·CO·C_6H_5)C_6H_5. Ähnlich sind die Verhältnisse, wenn die Doppelbindungen ungleichartig sind; ein vollkommener Ausgleich der Partialvalenzen wird wohl nie stattfinden, so daß es ganz von den Umständen abhängt, ob ein solches System einheitlich reagiert oder nicht. Der scheinbare Widerspruch bei der Reduktion α-β- ungesättigter Ketone wird leicht durch diese Anschauungen erklärt. Die von Harries (Liebig's Ann. **296.** 295; C. **97.** II. 576) gemachte Beob., daß ungesättigte Ketone bei der Reduktion in gesättigte Diketone übergehen, findet ebenfalls ihre Erklärung durch die Annahme, daß die Reduktion an den Enden des Systems C : C·C : O stattfindet.

Intermediäre Additionsprodukte der Form HC·C:C·C(OH) sind bisher noch nicht gefafst worden.

Die Reduzierbarkeit der ungesättigten SS. hängt von der Nachbarstellung des COOH zur Doppelbindung ab; da Carboxyl wenig additionsfähig ist, so werden α-β-ungesättigte SS. schwierig durch Natriumamalgam reduziert. Bei längeren Systemen von Doppelbindungen scheint stets Reaktionsfähigkeit gegenüber Wasserstoff vorhanden zu sein, das System $CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH : C \cdot CO \cdot OH$ reagiert an den die Partialvalenzen tragenden Enden mit Wasserstoff, das entstehende Zwischenprod. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH : C(OH)OH$ lagert sich dann in eine nicht weiter reduzierbare β-γ-ungesättigte Säure um. Wahrscheinlich besitzen die α-β-ungesättigten SS. geringere Verbrennungswärmen, als die β-γ-ungesättigten; bei den Dihydroterephtalss. tritt die Abnahme der Verbrennungswärme mit der abnehmenden Anzahl der Partialvalenzen deutlich hervor. Die Reduktion der ungesättigten Dicarbonss. ist ebenso zu deuten, sie verläuft aber leichter, als bei den ungesättigten Monocarbons., da der Wasserstoff beide Angriffspunkte am O das CO findet.

Die Addition von Halogenwasserstoff und W. erfolgt in gleicher Weise wie die von Wasserstoff; da das Halogen günstigeren Angriffspunkt am Kohlenstoff findet, so entstehen ausschliefslich β-halogenisierte SS. Daraus, dafs NH_3 ebenfalls in β-Stellung addiert wird, folgt, dafs die alte Anschauung, das negative Halogen oder Hydroxyl werde vom negativen Carboxyl abgestofsen und gehe deshalb in β-Stellung, nicht zutreffend ist.

Es giebt aber auch eine Reihe Rkk., die darauf hindeuten, dafs konjugierte Doppelbindungen unter Umständen auch unabhängig voneinander reagieren können; das findet besonders dann statt, wenn die Bestandteile des Addenden zu den Atomen der einen Doppelbindung besondere Affinität besitzen. Hierher gehört auch die HCN-Addition an ungesättigte Aldehyde, bei der nur ungesättigte Oxynitrile entstehen. Vf. hebt besonders hervor, dafs die durch Addition von HCN an Cinnamylidenmalons. erfolgende B. von Cinnamenylbernsteins. nicht im Einklange steht mit den von ihm vertretenen Anschauungen.

Ob die in konjugierten Systemen anzunehmende inaktive Doppelbindung die Drehbarkeit der durch sie verbundenen C-Atome in derselben Weise beeinflufst, wie dies für Doppelbindungen angenommen wird, ist noch zu entscheiden.

III. Abspaltungen aus der 1,4-Stellung. Der Komplex $C^1 : C^2 \cdot C^3 : C^4$ nimmt nicht nur Addenden in 1,4-Stellung auf, sondern dieselben sind auch wieder unter B. des ursprünglichen Systems zweier Doppelbindungen abspaltbar, und zwar tritt die Abspaltung von Halogenatomen, welche bei der Reduktion nicht ersetzt werden, auch dann ein, wenn zwischen den halogenisierten C-Atomen sich eine Doppelbindung oder ein System solcher befindet. Auch bei ringförmigen Verbb. tritt die Abspaltung in ähnlicher Weise ein.

IV. Gekreuzte Doppelbindungen. Bilden drei oder mehr konjugierte Doppelbindungen keine fortlaufende Reihe, sondern kreuzen sich wie im Schema I,

so ist anzunehmen, dafs die Partialvalenz bei 3 sich sowohl mit den Partialvalenzen bei 2 wie bei 5 ausgleichen wird, da das System 3,4 sowohl zu 1,2 wie zu 5,6 in gleicher Lage ist und mit beiden ein System konjugierter Doppelbindungen bildet; die Partialvalenz 3 reicht aber im allgemeinen nicht aus, die Partialvalenzen R^2 und

R^6 ganz zu sättigen, es bleiben also auch dort kleine Affinitätsreste übrig. Die dem Schema II entsprechende S. wird bei Zufuhr von Wasserstoff im System 4, 3, 5, 6, und zwar in 3,4 reduziert werden, aber der Ort der Kohlenstoffdoppelbindung ändert sich dabei nicht im Gegensatze zu den doppelt ungesättigten SS. vom Typus C·C:C·COOH.

V. Einflufs von Doppelbindungen auf benachbarte Wasserstoffatome. Wasserstoffatome, die mit einem mehrwertigen Atom verbunden sind, das seinerseits an eines der durch Doppelbindung verknüpften Atome gebunden ist, gewinnen an Beweglichkeit; neigt das Wasserstoff-haltige Radikal schon dazu, Wasserstoff gegen Metall auszutauschen, so wird die Neigung verstärkt, es entstehen Verbb. sauren Charakters wie O:C·OH, C:C·OH (Phenol), N:N·OH, O:N·OH etc. Der Stickstoff im Ammoniakrest verliert die Fähigkeit, fünfwertig zu werden, und bei genügend starkem Einflusse der Doppelbindungen wird der Wasserstoff durch Metall vertreten. Werden die Wasserstoffatome nicht durch Metall ersetzbar, so sind sie allgemein reaktionsfähiger. Sind zu beiden Seiten der Doppelbindungen Wasserstoffatome vorhanden, so zeigt sich die auflockernde Wirkung der Doppelbindung vorwiegend an dem an und für sich beweglicheren Wasserstoffatom; die Doppelbindung selbst büfst dabei um so mehr an Reaktionsfähigkeit ein, je stärker ihr Einflufs ist. Aus diesem Grunde sind Aldehyde mit ihrer Doppelbindung reaktionsfähiger als Ketone. Eine theoretische Deutung dieses nur empirisch festgestellten Verhaltens könnte man in der Vorstellung finden, dafs, wie die Partialvalenzen einer Doppelbindung im stande sind, sich mit solchen einer benachbarten Doppelbindung abzusättigen, sie nun auch einen Teil der Affinitätskraft eines benachbarten Methankohlenstoffes oder Hydroxylsauerstoffes beanspruchen, so dafs für den Wasserstoff nur ein geringerer Betrag zurückbleibt, und somit das Wasserstoffatom gröfsere Beweglichkeit erhält.

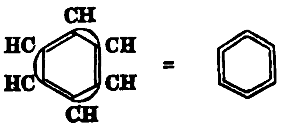
VI. Konkurrenz von Doppelbindungen. Sind in einem Atomkomplex mehrere Arten Doppelbindungen denkbar, so ist davon meist nur eine Form beständig; von den beiden Systemen C:C·OH u. HC·CO ist nur die letzte Form unter normalen Verhältnissen existenzfähig. In ähnlicher Weise geht HC·N:O ausnahmslos in C·NOH über. In anderen Fällen sind zwar beide Formen bekannt, aber die eine ist die begünstigtere. Der Komplex N:N·CH ist zwar im Benzolazoäthan C_6H_5·N:N·CH_2·CH_3 bekannt, dieses geht aber sehr leicht in das beständigere C_6H_5·NH·N:CH·CH_3 über, das nicht in die Azoform zurückverwandelt werden kann.

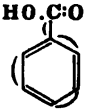
VII. Nicht benachbarte Doppelbindungen. Anziehung von Doppelbindungen. Die Partialaffinitäten zweier durch ein Radikal getrennter Doppelbindungen vom Schema R:R·RH·R:R gleichen sich nicht aus; da im isomeren System R:R·R:R·RH Ausgleich möglich ist, so wird das Bestreben bestehen, dieses System zu bilden. Die bekannteste hierher gehörige Rk. ist die Wanderung der Kohlenstoff-Doppelbindung zum Carboxyl hin; β-γ-ungesättigte SS. gehen sehr leicht in α-β-ungesättigte über, das im Malonester, Acetessigester etc. vorkommende System O:C·CH_2·C:O wird ebenso Neigung zeigen in O:C·CH:C·(OH) überzugehen; dabei wird durch geeignete Anhäufung von Doppelbindungen schliefslich die Hydroxylform so begünstigt werden, dafs sie wie bei den Phenolen, der Pulvins. etc. nur noch allein auftritt. Auch das System C:C·CH_2·C:O der β-γ-ungesättigten Ketone wird Neigung zeigen, durch Annäherung der Doppelbindungen in C:C·CH:C·OH überzugehen, und die β-γ-ungesättigten Ketone werden sich, da OH neben C:C Säureeigenschaften verleiht, ähnlich verhalten wie die β-Diketone. In den noch unbekannten α-β-$\beta_1\gamma_1$-ungesättigten Ketonen wird die Neigung zur Umwandlung des Systems C:C·CH_2·CO·C:C in die Hydroxylform C:C·C:C(OH)C:C sehr gesteigert sein, da diese weit gesättigter ist als die Ketonform; ein solches ungesättigtes Keton wird

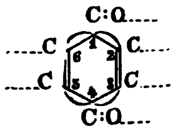
wie Phenol in der OH-Form auftreten und demgemäfs auch Phenol-Charakter besitzen.

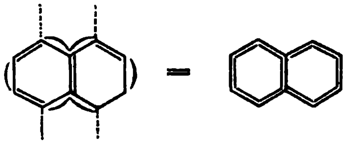
Aus den Eigenschaften der Doppelbindungen läfst sich ferner die Beob. deuten, dafs OH oder Halogen in β-Stellung zu einem Carboxyl leicht mit einem α-Wasserstoffatome als Halogenwasserstoff oder H_2O unter B. einer Doppelbindung austritt. Die α-Wasserstoffatome in Körpern vom Typus OH·CCl·CH_2·CO sind an und für sich schon aufgelockert (s. V.), u. der entstehende ungesättigte Körper OH·C : CH·C : O ist noch gesättigter als der ebenfalls mögliche β-γ-ungesättigte C : C·CH_2·C : O; es bilden sich daher überwiegend α-β-ungesättigte Verbb. Die diesen Ausführungen scheinbar widersprechende Beob. von Fittig, dafs Dibromide β-γ-ungesättigter SS. γ-Ketonss. liefernde gebromte Laktone geben, ordnet sich durch den Nachweis bei dieser Rk. gebildeter α-β-ungesättigter Laktone dem Gesagten unter.

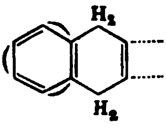
VIII. Die aromatischen Verbindungen. Das Benzol. Überträgt man die Anschauungen des Vf.'s auf die durch sämtliche durchsichtigen Synthesen des Benzols gestützte Kekulé'sche Formel, so erscheint bei abgesättigten Partialvalenzen das Benzol in Kekulé'scher Formulierung (III) als gesättigte Verb., der Unterschied in den Stellungen 1,2 und 1,6 fällt damit fort.

III. 

IV. 

V. 

VI. 

VII. 

Bei Addition von zwei oder vier H-Atomen an das Benzol können sich die Partialvalenzen nicht mehr ausgleichen, die Additionsprodd. des Benzols müssen daher ungesättigt sein; im Einklange hiermit steht das thermische Verhalten des Benzols und seiner Hydrierungsprodd. (v. Baeyer, Liebig's Ann. **278**. 115; C. **94**. I. 498.) Die neue Formel weist auch den Vorzug der Claus'schen Formel auf, dafs jedes C-Atom auch mit dem p-C-Atom direkt gebunden ist. Während sonst im System C : C·C : C Addition nur in 1,4 eintritt, sind im Benzol Additionen nur unter Sprengung des Systems von Doppelbindungen möglich, es kann daher Addition sowohl in 1,2 wie in 1,4-Stellung erfolgen, aber nie in 1,3. Fafst man mit Armstrong die Substitution in der o- und p-Reihe als Additionsvorgang mit nachfolgender Abspaltung auf, so erklärt sich das gleichzeitige Auftreten von o- und p-Derivaten.

Das Phenol. Obwohl das System C : C·OH für gewöhnlich von selbst in das gesättigtere CH·C : O übergeht, so ist doch die Hydroxylform beim Phenol die beständigere, da sie im Gegensatze zu den beiden möglichen, Partialvalenzen enthaltenden Ketoformen ebenso gesättigt ist wie das Benzol. Wird das OH des Phenols durch Alkylierung oder Acylierung festgelegt, so schwindet auch die leichte Substituierbarkeit und Oxydierbarkeit des Benzolkernes. Daraus ist zu schliefsen, dafs das freie Phenol vorübergehend in der Ketoform auftritt, wobei die leiche Substituierbarkeit auf die Lockerung des Wasserstoffes der CH_2-Gruppe zwischen Doppelbindungen zurückzuführen ist.

Hydrierung der Benzolcarbonsäuren. In den Benzolcarbonss. (IV.) bildet das CO mit den Doppelbindungen des Benzols gekreuzte Doppelbindungen (s. Ab-

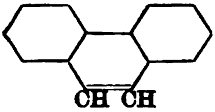
schnitt IV), die Partialvalenz von 1 wird sich also nicht nur mit der von 2, sondern auch mit der des CO ausgleichen. Wie die β-γ-ungesättigten SS., so müssen auch die Benzolcarbonss., und zwar die o- und p-Phtals. leichter als die Benzoës., da in ihnen die beiden O-Atome als Angriffspunkte dienen, reduzierbar sein. Während die o- und p-Phtals. nur zwei H-Atome aufnehmen, nimmt die i-Phtals. direkt vier H-Atome auf, da ihre Carbonyle nicht in einem fortlaufenden System stehen.

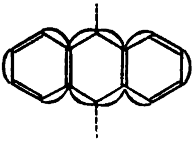
Chinon und chinoïde Verbindungen. Die Ketonformel des Chinons wird durch das Schema V wiederzugeben sein. Aus der Absättigung der Partialaffinitäten geht hervor, daſs Additionen an 1 und 4 ausgeschlossen sind. Additionen an das Chinon sind auſserordentlich abhängig von der Natur der Addenden. In befriedigender Weise lassen sich die Additionen von Halogen, Wasserstoff, Halogenwasserstoff, Anilin und Aminbasen erklären.

Das Naphtalin. Legt man die Formel von Erlenmeyer mit fünf Doppelbindungen zu Grunde, so folgt daraus für das Naphtalin das Schema VI; in diesem sind die Partialaffinitäten zwischen den benachbarten β-C-Atomen ausgeglichen, die an den α-Stellen haftenden vier Partialaffinitäten können aber nur zum Teil durch diejenigen der beiden zentralen C-Atome abgesättigt werden, und dieser an den α-Stellen bleibende Affinitätsrest ist der Grund dafür, daſs die α-Stellen des Naphtalins besonders reaktionsfähig sind.

Nimmt man Hydrierung in 1,4-Stellung an (VII), so wird die inaktive 2,3-Doppelbindung aktiv, die Partialaffinitäten 5 und 8 gleichen sich mit denen von 9 und 10 aus, und der nicht hydrierte Kern wird nunmehr Benzol. Die Eigenschaften des Naphtalins erscheinen somit als notwendige Folgerungen aus der Formel von Erlenmeyer. Thermisch lassen sich die Ausführungen nicht bestätigen, da die in Betracht kommenden Konstanten nicht genügend genau bekannt sind.

Höhere aromatische Kohlenwasserstoffe. Die Reaktionsfähigkeit der Gruppe CH : CH im Phenanthren (VIII) ist durch unvollkommene Absättigung ihrer Partialvalenzen zu erklären.

VIII. 

IX. 

Anthracen (IX) müſste, mit einer p-Bindung formuliert, sehr beständig sein, da es auſser zwei Benzolkernen nur einfache Bindungen enthält. Da aber gerade die γ-C-Atome sehr reaktionsfähig sind, so ist es nicht undenkbar, daſs im Anthracen keine p-Bindung zwischen den γ-C-Atomen besteht, sondern daſs die vierte Valenz derselben teilweise abgesättigt wird durch die teilweise ausgeglichenen Partialvalenzen der benachbarten Benzoldoppelbindungen. Dadurch würde für Anthracen das die Reaktionsfähigkeit der γ-C-Atome erklärende Schema IX. folgen.

Auch auf andere aromatische Verbb., auf Pyridinabkömmlinge etc. lassen sich diese Anschauungen übertragen; dagegen sind die fünfgliedrigen Ringe Furan, Pyrrol und Thiophen, sowie Pyrazol, Glyoxalin, Triazol, nicht ohne weiteres mit den aromatischen zu vergleichen. Furan, Pyrrol und Thiophen sind sehr leicht angreifbar und besonders Furan und Pyrrol verhalten sich ganz wie ungesättigte Verbb.; Pyrazol, Glyoxalin und Triazol zeigen zwar eine mit der Anhäufung von N im Molekül zunehmende und vielleicht in der Natur des Stickstoffs begründete Beständigkeit, dennoch kann das Verhalten der Azole nicht zur Stütze der zentrischen Benzolformel herangezogen werden. (Liebig's Ann. **306**. 87—142. 27/4. [7/3]. München. Chem. Lab. der Kgl. Akad. d. Wiss.) Hellr.

Johannes Thiele, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.* 2. Die Reduktion des Benzils. Benzil besitzt zwei konjugierte Carbonyldoppelbindungen im Sinne der vorstehenden Ausführungen des Vf.'s, deren Sauerstoffpartialvalenzen durch Zufuhr von Wasserstoff leicht abgesättigt werden sollten. Thatsächlich bildet sich bei der Reduktion des Benzils zunächst ein *Stilbendiol* (Diphenyläthendiol), $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(OH)C_6H_5$, das sekundär in Benzoïn, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH)C_6H_5$, übergeht. Das Stilbendiol wird stets in Gestalt eines Gemisches stereoisomerer Diacetate erhalten, wenn eine Lsg. von Benzil in Acetanhydrid unter Vermeidung von Erwärmung mit einem Gemisch von H_2SO_4 und Eg. versetzt und in die Mischung (bei 30—40°) Zn-Staub eingetragen wird; beim Eingiefsen in W. scheidet sich das Reaktionsprod. aus u. kann durch Extraktion mit Ä. gewonnen werden. — *α-Stilbendioldiacetat*, $C_{18}H_{16}O_4$. Weifse Nädelchen (aus Bzl.), F. 153°, wl. in Bzl., Methyl- u. Äthylalkohol. — *β-Stilbendioldiacetat.* Weifse Krusten oder feine Nädelchen (aus A.), F. 110°.

Beide Diacetate entfärben leicht Permanganat in Sodalsg., verhalten sich aber träge gegen Br; beim Verseifen liefern sie Benzoïn. Eine Umlagerung des *β*-Diacetats in das höherschm. *α*-Derivat läfst sich nur mit sehr geringer Ausbeute bewirken. — Benzoïn, mit Acetanhydrid und H_2SO_4 behandelt, liefert nur Benzoïnacetat. (LIEBIG's Ann. **306**. 142—45. 27/4. [7/3.] München. Chem. Lab. der Königl. Akad. der Wiss.) HELLE.

Johannes Thiele, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.* 3. Über Dibenzalpropionsäure und Phenacylzimmtsäure. Theoretischer Teil. Phenylisocrotons. liefert bei der Kondensation mit Benzaldehyd neben *Diphenylbutadiën*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, die *Dibenzalpropionsäure*, $C_6H_5 \cdot CH^1 : C^2(COOH) \cdot CH^3 : CH^4 \cdot C_6H_5$; ebenso giebt m-Nitrobenzaldehyd *m-Nitrodibenzalpropionsäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(COOH) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Dibenzalpropions. geht beim Kochen mit Eg. und H_2SO_4 in eine isomere ungesättigte S. über, die einen hydrierten Naphtalinring enthalten mufs, da bei der Oxydation o-Benzoylbenzoësäure entsteht; die Konstitution dieser Phenyldihydronaphtoës. ist noch nicht ermittelt.

Durch Einw. von Br auf Dibenzalpropionsäure bildet sich neben einem, die Br-Atome in 1,4-Stellung besitzenden Dibromid (s. Abhandl. 5) ein bromfreies Lakton, das *1-Benzal-3-phenylcrotonlakton*, $C_6H_5 \cdot CH : C(CO—O) \cdot CH : C.C_6H_5$. Dieses Lakton leitet sich offenbar von einem isomeren Dibromid her, das durch Addition in 3,4-Stellung an die Dibenzalpropions. entstanden ist; die Addition erscheint nach den vom Vf. über gekreuzte Doppelbindungen geäufserten Anschauungen denkbar (Abhandl. 1, Abschn. 4). Soda oder Ätzalkalien spalten das Lakton sehr leicht auf, die zunächst entstehende Oxys. lagert sich zu einer farblosen Ketons., der *Phenacylzimmtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : C(COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, um. Beim Erhitzen über ihren F. oder beim Kochen mit Acetanhydrid oder durch Acetanhydrid u. H_2SO_4 in der Kälte bildet sich das Lakton zurück. Die Ketons. ist farblos, sie tritt aber auch als *β-γ*-ungesättigtes Keton in einer Hydroxylform unter B. eines konjugierten Systems von Doppelbindungen (s. Abh. 1, Abschn. 7) auf und ist dann, wie das Lakton, gelb gefärbt. Eine Isolierung der Salze dieser Oxys. ist nicht möglich, dagegen hat der Nachweis der OH-Gruppe durch Methylierung des Methylesters der S. erbracht werden können; die hierbei entstehende *Methylphenacylzimmtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : C(COOH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$, ist ebenfalls farblos, löst sich aber in Soda- oder Ätzalkalilsg. mit gelber Farbe, ist daher am C-Atom methyliert. Durch Acetanhydrid und H_2SO_4 geht die Methylphenacylzimmts. in *1-Benzal-2-methyl-3-phenylcrotonlakton*, $C_6H_5 \cdot CH : C(CO—O) \cdot C(CH_3) : C.C_6H_5$, über, das sich wieder zur Methylphenacylzimmtsäure aufspalten läfst; dieses Verhalten beweist endgültig die Methylierung am C.

Der Phenacylzimmtsäure könnte aber auch die isomere Formel $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(COOH) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ zukommen; in diesem Falle würde sie als α-β-ungesättigtes Keton bei der Reduktion ein gesättigtes Keton liefern müssen. Nun giebt die Phenacylzimmts. bei dieser Rk. aber *Phenacylhydroximmtsäure* u. *1-Benzalphenylbutyrolakton*, $C_6H_5 \cdot CH : C(CO-O).CH_2.CH \cdot C_6H_5$, deren B. durchaus im Einklange steht mit der zuerst angegebenen Formel; für sie spricht auch, dafs Phenacylzimmts. in Gestalt ihrer Ester sich leicht mit Benzaldehyd zur *Benzalphenacylzimmtsäure* kondensieren läfst, was auf das Vorhandensein einer Methylengruppe neben CO hindeutet.

Benzalphenylcrotonlakton liefert beim Verseifen mit Kali eine niedrig schm. S., die isomer mit der Phenacylzimmts. ist u. in ihrem Verhalten gegen Alkalien dieser völlig gleicht; durch Acetanhydrid u. Schwefels. geht sie in ein isomeres Benzalphenylcrotonlakton über. Die Isomerie dieser beiden Körper dürfte Stereoisomerie sein.

Experimenteller Teil. *Dibenzalpropionsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : C(COOH) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. B. beim Erwärmen von bei 110° getrocknetem phenyl-i-crotonsauren Natrium mit Acetanhydrid und Benzaldehyd im Ölbade auf ca. 140°; als Nebenprod. entsteht dabei *Diphenylbutadiën*, das beim Aufnehmen der Schmelze mit HNaO zurückbleibt. Hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 167°, unl. in W., ziemlich wl. in k. Methylalkohol u. CS_2, leichter l. in A., ll. in anderen organ. Lösungsmitteln aufser Lg. Ist eine auffallend schwache S., die sich teilweise aus der Lsg. in Soda ausschütteln läfst. — *Methylester*, braungelbes, dickes Öl. — Ba-Salz, $C_{17}H_{13}O_2ba$, gelblich weifser, in W. swl. Nd., leichter l. in Methyl- u. Äthylalkohol. Zers. sich bei längerem Trocknen in hoher Temper. — Ca-Salz verhält sich wie das Ba-Salz. — Ag-Salz, feinflockiger, weifser Nd., der mit Jodmethyl den Methylester liefert.

m-Nitrodibenzalpropionsäure, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(COOH) \cdot CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Bildet sich analog wie Dibenzalpropionsäure. Grüngelbe, tafelförmige Krystalle (aus Bzl.); F. 156,5°, ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln, unl. in Lg.

Umlagerung der Dibenzalpropionsäure, *α-Phenyldihydro-β-naphtoësäure*. Dibenzalpropionsäure wird mit Eg. und konz. H_2SO_4 9—10 Stunden gekocht, feines, weifses Pulver (aus Bzl.); F. 191°; swl. in k. Bzl. oder Eg., unl. in W. Geht bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. in o-Benzoylbenzoësäure, F. (entwässert) 127° über. — Die Eisessigmutterlaugen scheinen noch eine niedriger schm. S. zu enthalten.

1-Benzal-3-phenylcrotonlakton, $C_6H_5 \cdot CH : C(CO-O) \cdot CH : C.C_6H_5$. Entsteht neben Dibenzalpropionsäuredibromid beim Eintropfen von Br in eine Chlf.-Lsg. von Dibenzalpropions. Rötlichgelbe, federförmige Kryst. (aus konz. Lsgg.) oder goldgelbe Blättchen (aus verd. Lsgg.), F. 150°; unl. in W., wl. in Äthyl- und Methylalkohol, leichter l. in Bzl. u. anderen organ. Lösungsmitteln aufser Lg.

Phenacylzimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CH : C(COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Bildet sich beim Lösen von Benzalphenylcrotonlakton in methylalkoh. KOH oder beim Kochen einer alkoh.-wss. Lsg. des Laktons mit Soda. Kurze, kleine Prismen (aus A.) oder feine, weifse Nädelchen (aus Bzl.), F. 171°; unl. in W. und Lg., ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln. Carbonate liefern farblose Salze, die durch Ätzalkalien in gelbe Salze der entsprechenden Oxys. übergehen. Konz. H_2SO_4 oder Kochen mit Acetanhydrid oder Acetanhydrid und H_2SO_4 in der Kälte liefern das Lakton zurück. — Natriumsalz, schlecht krystallisierende, ll. M. — Bariumsalz, $C_{17}H_{13}O_3ba$. Dicker, weifser Nd., swl. in W. — Silbersalz, $C_{17}H_{13}O_3Ag$. Weifser Nd., unl. in W. — *Methylester*, $C_{18}H_{16}O_3$. Beim Kochen der Phenacylzimmts. mit methylalkoh. HCl (3%) bildet sich zunächst Benzalphenylcrotonlakton, das bei längerem Erhitzen mit der methylalkoh. Lsg. in den Ester übergeht; auch aus dem Ag-Salz u. Jodmethyl darstellbar. Farblose Krystallkrusten (aus Bzl. oder Lg.) oder kleine Prismen (aus Methylalkohol), F. 79,5—80°, ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln, schwerer l.

in Methylalkohol, swl. in Lg. Durch Na-Alkylat färbt sich die alkoh. Lsg. des Esters hochgelb, wahrscheinlich infolge B. des Salzes $C_6H_5 \cdot CH : C(COOCH_3) \cdot CH : C(ONa) \cdot C_6H_5$, längere Einw. bewirkt. B. eines gelblichen Kondensationsprod. *Semicarbazon.* Weifse Nadeln, F. 179°, unl. in W. — *Phenylbenzalpyridazon,* $C_6H_5 \cdot CH : \underset{|}{C} \cdot CH_2 \cdot \underset{\|}{C} \cdot C_6H_5$ / $CO \cdot NH \cdot N$. Bildet sich beim Kochen des Methylesters in alkoh. Lsg. mit Hydrazinhydrat oder beim Aufkochen der alkoh. Lsg. des Semicarbazons mit NH_3. Weifse Nadeln (aus absol. A.), F. 177°, l. in Mineralss., Alkalien und Carbonaten.

Isomere Phenacylzimmtsäure. Ist in den benzolischen Mutterlaugen von der Darst. der Phenacylzimmts. enthalten und durch Lg. fällbar. Weifse Nädelchen, F. 127°; leichter l. als Phenacylzimmts., verhält sich wie diese gegen Alkalien und Soda. — *Isomeres Benzalphenylcrotonlakton.* Entsteht aus der isomeren Phenacylzimmts. durch Acetanhydrid u. wenig H_2SO_4. Grünlichgelb leuchtende Nadeln (aus absol. A.), F. 163°.

Reduktion der Phenacylzimmtsäure. *1-Benzalphenylbutyrolakton,* $C_6H_5 \cdot CH : C(CO-O) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5$. Die Reduktion der S. erfolgt durch Kochen einer Sodalsg. der Phenacylzimmts. mit Kupfer-Zinkstaub; dabei entsteht Phenacylhydrozimmts. und ein Gemisch von wahrscheinlich Benzylphenylbutyrolakton und Benzalphenylbutyrolakton. Letzteres bildet feine, weifse, zu Krusten vereinigte Nädelchen (aus Ä.), F. 126°, unl. in W., wl. in den meisten organ. Lösungsmitteln. Alkoh. KOH verseift es ohne Gelbfärbung.

Benzalphenacylzimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CH : C(COOH) \cdot C(CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Die freie S. läfst sich nicht mit Benzaldehyd in alkal. Lsg. kondensieren, leicht dagegen ihr Ester; bei der Kondensation findet zugleich Verseifung des Esters statt. Krystallkuchen oder feines Pulver (aus CS_2 oder Bzl.), F. 171°; besitzt in Lsg. oder kompakteren Krystallen gelbe Farbe. Wird durch $KMnO_4$ zu Benzoës. oxydiert. — Silbersalz, $C_{24}H_{17}O_3Ag$, gelblicher, feinflockiger Nd., in höherer Temp. zers.

Methylphenacylzimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CH : C(COOH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Phenacylzimmtsäuremethylester wird mit Jodäthyl und Na-Äthylat in absol.-alkoh. Lsg. bei 50—60° digeriert; die Trennung der SS. geschieht durch die Na-Salze. Weifse, mkr. Nädelchen, F. unscharf bei 183—185° (Gasentw.; Zers. schon von 160° an unter Gelbfärbung). Ist in Lösungsmitteln schwerer l. als Phenacylzimmts. Die farblose Sodalsg. wird durch Ätzalkalien gelb gefärbt. — Natriumsalz, $C_{18}H_{15}NaO_3 + 2^1/_2 H_2O$. Feine Nädelchen oder weiche Blättchen (aus alkal. Lsg.), wl. in k. W., unl. in k. Sodalsg. — Silbersalz. Weifser, feinflockiger Nd.

Methylester, $C_{18}H_{15}O_3 \cdot CH_3$. Aus dem Ag-Salz und Jodmethyl. Feine, weifse, zu Warzen vereinigte Nädelchen oder grofse, rhombische (?) Täfelchen (aus Bzl. und Lg.), F. 90—91°.

Benzalphenylmethylcrotonlakton, $C_6H_5 \cdot CH : C(CO-O) \cdot C(CH_3) : C \cdot C_6H_5$. B. aus Methylphenacylzimmts. durch Acetanhydrid und wenig konz. H_2SO_4. Gelbe, stark lichtbrechende Nadeln (aus A.), wl. in Äthyl- oder Methylalkohol, F. 128—128,5°. Liefert beim Kochen mit Soda in 50%ig. alkoh. Lsg. Methylphenacylzimmts. zurück. (LIEBIG's Ann. **306**. 145—71. 27/4. [7/3.] München. Chem. Lab. der Königl. Akad. der Wiss.) HELLE.

Johannes Thiele, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.* 4. Über Phenacylbromzimmtsäure (gemeinschaftlich mit **Ernst Mayr**). *Phenacylzimmtsäure* liefert ebenso wie *Benzalphenylcrotonlakton* in Eg. beim Bromieren ein Monobromderivat; bei Ausschlufs von W. scheint sich zunächst ein der Phenacylzimmts. angehörendes Monobromlakton zu bilden, das sekundär zu Phenacylbromzimmtsäure

aufgespalten wird. Diese wird durch Zn-Staub und Eg. wieder in Phenacylzimmts. umgewandelt; beim Erhitzen oder durch verd. Alkali in der Kälte wird HBr abgespalten unter B. von *α-α-Diphenylfuran-β-carbonsäure*. Nach diesen Rkk. muſs der *Phenacylbromzimmtsäure* die Formel $C_6H_5 \cdot CBr : C(COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ zukommen; die B. der Diphenylfurancarbons. ist aber nur dann verständlich, wenn man der Phenacylzimmts. in alkal. Lsg. Hydroxylform $C_6H_5 \cdot CBr : C(COOH) \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$ zuschreibt.

Monobrombenzalphenylkrotonlakton. Bildet sich beim Eintropfen von Br in eine Chloroformlsg. von Benzalphenylcrotonlakton unter Ausschluſs von Feuchtigkeit. Gelbe Nadeln (aus A.), am Lichte rotgelb werdend, F. 128,5°. In der Mutterlauge ist ein heller gefärbter, nicht näher untersuchter Körper enthalten.

Phenacylbromzimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CBr : C(COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Kann aus Benzalphenylcrotonlakton durch Bromieren und Behandlung des aus Bzl. und Lg. gefällten Bromprod. mit Sodalsg., sowie auch durch direktes Bromieren der Phenacylzimmts. in Eg.-Lsg. erhalten werden. Weiſse Krystallwarzen (aus Bzl.), F. 137° (Gelbfärbung und Gasentw.), wird nach dem Schmelzen wieder fest und schmilzt dann bei 200°; ll. in Ä. und Aceton, schwerer in A., Eg., Chlf., Bzl., unl. in Lg. Giebt mit Soda farblose, durch Ätzalkali gelbwerdende Lsg., die bei längerem Stehen unter B. von Diphenylfurancarbons. farblos wird. Geht durch Reduktion mit Eg. und Zinkstaub in Phenacylzimmts., F. 171°, über.

Diphenylfurancarbonsäure, $C_6H_5 \cdot \overbrace{C : C(COOH) \cdot CH : C}^{O} \cdot C_6H_5$. Bildet sich als Nebenprod. beim Bromieren der Phenacylzimmtsäure und des Laktons, ferner beim Lösen der Phenacylbromzimmtsäure in überschüssigem Ätzalkali, am besten durch Schmelzen der gebromten Säure. Weiſses Krystallpulver (aus Bzl.), F. 217°. Liefert bei der Oxydation Benzoës. — *Methylester*. Weiſse, stark lichtbrechende, zu Büscheln vereinigte Blätter, F. 63°. — *Äthylester*. F. 81°. (LIEBIG's Ann. **306**. 171—75. 27/4. [7/3.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) HELLE.

Johannes Thiele, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen*. 5. Über das Dibromid der Dibenzalpropionsäure und über Phenacylhydrozimmtsäure. (Gemeinsam mit **Ernst Mayr**.) *Dibenzalpropionsäure*, $C_6H_5 \cdot CH^1 : C^2(COOH) \cdot CH^3 : CH^4 \cdot C_6H_5$, kann nach Abs. 1. Abschn. IV. die beiden Dibromide mit Brom in 1,4- u. 3,4-Stellung liefern, während das noch konstruierbare mit Brom in 1,2 nach den Anschauungen über das Wesen der Partialvalenzen und auch deshalb ausgeschlossen erscheint, weil das Dibromid mit Soda ein gebromtes Lakton liefert, also ein Br-Atom an C^4 haben muſs. Das Bromlakton kann daher das Brom nur in 1 oder 3 enthalten. Durch Reduktion wird dem Bromlakton Halogen entzogen, u. durch Aufspaltung entsteht aus ihm die auch bei der Reduktion der Phenacylzimmts. auftretende *Phenacylhydrozimmtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Durch Behandlung mit Acetanhydrid und H_2SO_4 in der Kälte liefert diese ein neues, zum Unterschiede von ersterem, dem „stabilen", als „labil" bezeichnetes Lakton, weil es durch Kochen mit Acetanhydrid in dieses übergeht. Das labile Lakton dürfte β-γ-ungesättigt sein, da es das erste Umwandlungsprod. der zugehörigen Ketons. ist und zudem durch Reduktion des gelben Laktons der Phenacylzimmts. entsteht. Auſserdem hat sich ergeben, daſs doppelt ungesättigte Carbonss. vom Typus $C : C(COOH) \cdot C : C$ bei der Reduktion in β-γ-ungesättigte SS. übergehen, da nur die α-β-Doppelbindung angegriffen wird; das durch Reduktion des Laktons der Phenacylzimmts. entstehende Lakton muſs also β-γ-ungesättigt sein, u. da es identisch ist mit dem labilen Lakton, so muſs diesem die Formel $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO-\overline{O) \cdot CH : C} \cdot C_6H_5$ zukommen. Das stabile Lakton erscheint demnach als α-β-ungesättigt, $C_6H_5 \cdot$

$CH_2 \cdot C(COO):CH \cdot CH \cdot C_6H_5$, und der Übergang des labilen Laktons in das stabile wäre analog der Umwandlung der β-γ-ungesättigten SS. in α-β-ungesättigte. Die Formel $C_6H_5 \cdot CH:C(CO-O) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5$ kann ihm nicht zukommen, da es dann mit dem bereits bekannten *Benzalphenylbutyrolakton* identisch oder stereoisomer sein müfste; überdies giebt dieses beim Aufspalten eine Oxy- und keine Ketons. Der Übergang des stabilen Laktons in eine Ketons. würde gewisse Analogie mit der Umwandlung der *Phenyloxy-i-crotonsäure* in *Benzoylpropionsäure* haben. Dem zum Lakton der Phenacylhydrozimmts. gehörenden Bromlakton kommt dann die Formel $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot C(CO \cdot O):CH \cdot CH \cdot C_6H_5$ und dem Dibromid der Dibenzalpropions., aus dem es entstanden ist, die Formel $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot C(COOH):CH \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ zu; die Bromaddition ist also bei der S. in 1,4 erfolgt, ebenso erfolgt Abspaltung von Br aus 1,4, wenn das Dibromid zu Dibenzalpropions. reduziert wird. In gleicher Weise geht das gebromte Lakton durch HBr-Abspaltung aus 1,4 über die Doppelbindung hinweg in Dibenzalphenylcrotonlakton über.

Experimenteller Teil. *Dibenzalpropionsäuredibromid*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot C(COOH):CH \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. Ist in den alkoh. Mutterlaugen des Dibenzalpropionlaktons (Abh. 3) enthalten und durch Kryst. aus Bzl. und dann A. und W. von diesem zu befreien. Schneeweifses Krystallpulver (aus Benzol), F. 194° (Rotfärbung und Gasentw.), ll. in Aceton und A., wl. in Bzl., CS_2, Eg., Chlf., A., unl. in W. und Lg. Geht durch Sodalsg. in Benzalphenylcrotonlakton, resp. durch alkoh.-wss. Sodalsg. in Phenacylzimmts. über. Durch Reduktion mit Zn-Staub und Eg. entsteht Dibenzalpropions.

Brombenzylphenyl-α-crotonlakton, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot C(CO \cdot O):CH \cdot CH \cdot C_6H_5$. Entsteht durch vorsichtige Behandlung des Dibenzalpropionsäuredibromids in alkoh.-wss. Lsg. mit Soda. Weifse Blättchen (aus Bzl. und Lg.), F. 130° (Gasentw., bei 120° Gelbfärbung). Spaltet beim Aufbewahren oder durch Sodalsg. oder beim Kochen mit Diäthylanilin leicht HBr ab und geht in Benzalphenylcrotonlakton über.

Phenacylhydrozimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. aus Dibenzalpropionlakton durch Cu-Zn-Staub u. Eg. Das zunächst gebildete Lakton der Phenacylhydrozimmts. geht sofort in diese selbst über. Weifse Nadeln (aus Methylalkohol), F. 169,5°; ll. in fast allen organ. Lösungsmitteln, wl. in Methylalkohol, unl. in Lg.; ihre Lsg. in Soda wird durch Alkalien nicht gelb gefärbt. *Methylester*. Prismen (aus Methylalkohol), F. 68,5°. *Phenylhydrazon* des *Methylesters*. Weifse Nadeln (aus A.), F. 106° (Zers.).

1-Benzyl-3-phenyl-β-crotonlakton (labiles Lakton der Phenacylhydrozimmtsäure), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO-O) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Kann sowohl durch vorsichtige Reduktion des Benzalphenylcrotonlaktons in alkoh. Lsg. mittels Zn-Staub und verd. H_2SO_4 (dabei B. geringer Mengen eines bei 200° unter Zers. schm. Nebenprod.) als auch aus Phenacylhydrozimmts. durch Acetanhydrid und wenig konz. H_2SO_4 in der Kälte dargestellt werden. Weifse Nadeln (aus Methylalkohol), F. 100—101°. Geht durch Kochen mit Acetanhydrid in das stabile Lakton, durch Verseifen, selbst bei längerem Stehen mit HBr-Eg. in der Kälte, in Phenacylhydrozimmts. über.

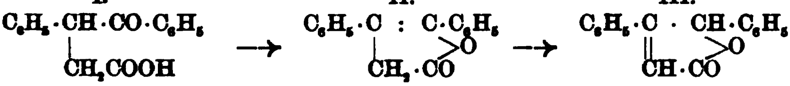
1-Benzyl-3-phenyl-α-crotonlakton (stabiles Lakton der Phenacylhydrozimmts.), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO-O):CH \cdot CH \cdot C_6H_5$. Bildet sich neben geringen Mengen eines hochschm. Körpers aus dem labilen Lakton durch Kochen und längeres Stehenlassen mit Acetanhydrid, wird aber auch aus Phenacylbromhydrozimmtsäurelakton durch Reduktion mit Zn-Staub u. alkoh. HCl oder H_2SO_4 erhalten. Glänzende Blättchen (aus Lg.), F. 67°; sll. in organ. Lösungsmitteln aufser Lg., unl. in Sodalsg. Addiert kein Br, wird aber, wie das labile Lakton, durch HBr-Eg. in Phenacylhydrozimmts.

umgewandelt. Dieselbe Umwandlung wird durch alkoh. KOH, nicht aber durch Kochen mit sehr verd. HCl bewirkt.

Aus *Tribrombuttersäure* sollte die Darst. eines dem stabilen Lakton der Phenacylhydrozimmts. entsprechenden α-β-ungesättigten Laktons versucht werden. Bei Einw. von HBr-Eg. auf *Phenyloxycrotonsäuredibromid* (Fittig, Liebig's Ann. **299**. 26; C. **98**. I. 453) bildet sich indessen nicht Phenyltribrombuttersäure, sondern das Acetylderivat des Oxybromides, *Phenylacetyloxycrotonsäuredibromid*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot COCH_3) \cdot COOH$, weißes Krystallpulver (aus Eg.), F. um 207° (Rotfärbung, Gasentw.). Derselbe Körper bildet sich durch Einw. von Acetanhydrid und einigen Tropfen konz. H_2SO_4 auf Phenyloxycrotonsäuredibromid in der Kälte. (Liebig's Ann. **306**. 176—93. 27/4. [7/3.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) Helle.

Johannes Thiele, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.* 6. Über isomere Diphenylcrotonlaktone. Wie *Phenacylhydrozimmtsäure*, so geht auch *Desylessigsäure* (I.) beim Laktonisieren in ein bisher unbekanntes *Diphenylcrotonlakton* (II.) über, das, da es das erste Umwandlungsprod. der Ketons. ist, β-γ-ungesättigt sein muß:

I. II. III.



Es läßt sich in das bereits bekannte stabile Lakton der Desylessigsäure (III.) (Klingemann, Liebig's Ann. **269**. 131; C. **92**. I. 941) überführen, das bisher als β-γ-ungesättigt galt, das aber, den Verhältnissen bei der Phenacylhydrozimmts. entsprechend, als α-β-ungesättigt anzusehen ist; für diese Auffassung spricht auch der Übergang des Diphenylbutyrolaktons in das Lakton der Desylessigs. (Erlenmeyer, Lux. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2224; C. **98**. II. 804).

Labiles Diphenylcrotonlakton (II.). Entsteht aus Desylessigs. durch Acetanhydrid und wenig konz. H_2SO_4 in der Kälte. Feine, weiße, zu Krusten oder Warzen vereinigte Nädelchen (aus Bzl. und Lg.), F. 99,5—100,5°, vorher erweichend, ll. in org. Lösungsmitteln. Wird durch alkoh. KOH in Desylessigs. umgewandelt. — *Stabiles Diphenylcrotonlakton* (III.). Bildet sich aus dem labilen Lakton durch Kochen mit Acetanhydrid. Weiche, weiße Nädelchen (aus Bzl.), F. 152°, durch alkoh. KOH in Desylessigs. übergehend. — Unters. wird fortgesetzt. (Liebig's Ann. **306**. 194—97. 27/4. [7/3.] München. Chem. Lab. d. Königl. Akad. d. Wiss.) Helle.

Johannes Thiele, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.* 7. Zur Darstellung der Phenylcinnamenylacrylsäure und des Diphenylbutadiëns (gemeinsam mit **Karl Schleussner**). Vff. geben eine verbesserte Darstellungsmethode für *Phenylcinnamenylacrylsäure*, $C_6H_5 \cdot C(COOH):CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Durch Kondensation von phenylessigs. Na und Zimmtaldehyd bei Ggw. von Acetanhydrid u. konstatieren, daß dabei als Nebenprod. bereits *Diphenylbutadiën* auftritt. — Na-Salz, $C_{17}H_{13}O_2Na$. Große, glänzende, beim Aufbewahren gelb werdende Blätter, ll. in w. W. — *Diphenylbutadiën*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Ist reichlich zu erhalten, wenn die zur B. der S. führende Kondensation bei 230—240° verläuft; weiße Blättchen mit schwach blauer Fluoreszenz (aus A. oder Eg.), F. 147—148°, Kp. ca. 350° (Rebuffat, Gaz. chim. ital. **20**. 154; C. **90**. I. 1025, giebt 250° an). Giebt mit Pikrins. ein in roten Nadeln kryst., leicht zers. Pikrat. — *Diphenylbutadiëndibromid*, $(C_6H_5)_2 \cdot C_4H_4Br_2$ (s. Abhdlg. 8). Durch Bromieren in Chlf. oder Eg.-Lsg. Weiße Krystalle, F. 149°, die durch Reduktion wieder den KW-stoff liefern und in feuchtem Zustande oder durch Ag-Acetat oder -Nitrat leicht HBr abspalten. — Neben

diesem Bromid scheint noch ein zweites öliges Dibromid zu entstehen, das durch Reduktion mit Zn-Staub u. Eg. wieder den KW-stoff liefert. (LIEBIG's Ann. 306. 197—201. 27/4. [7/3.] München. Chem. Lab. d. Königl. Akad. d. Wiss.) HELLE.

Johannes Thiele, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen* 8. Über das Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure (gemeinsam mit **Heinrich Rössner**) *Phenylcinnamenylacrylsäure*, $C_6H_5 \cdot C(COOH):CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, sollte nach den Anschauungen über konjugierte Doppelbindungen (Abh. 1, Abschn. II.) ein in 1,4 bromiertes Dibromid, $C_6H_5 \cdot CBr(COOH) \cdot CH:CH \cdot CHBr \cdot C_6H_5$, geben. Das Dibromid der S. giebt nun mit K-Acetat oder Alkali nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{14}Br_2O_2 + H_2O = CO_2 + 2HBr + C_{16}H_{14}O$$

Diphenyldihydrofuran (I.), das durch Einw. von Br in *Tetra-* u. *Pentabromdiphenylfuran* übergeht. Die Entstehung des Furanderivates zeigt, daſs die Br-Atome in 1,4 eingetreten waren.

Da Tetrabromdiphenylfuran in der Kälte ein, in der Wärme 2 Atome Br verliert, so kann es nicht das Dibromid des Dibromdiphenylfurans sein; die leicht abspaltbaren Br-Atome müssen daher im Furankern in β-Stellung stehen, da Tetra- und Dibromdiphenylfuran oxydiert p-Brombenzoës. geben. Diphenyldihydrofuran ist nicht in Diphenylfuran überzuführen.

Das Dibromid der Phenylcinnamenylacryls. geht durch Zn-Staub u. Eg. wieder in die S. über, das Br spaltet sich also aus 1,4-Stellung wieder ab; eine analoge Rk. ist die B. der *Phenylbromcinnamenylacrylsäure*, $C_6H_5 \cdot C(COOH):CH \cdot CH:CBr \cdot C_6H_5$ (giebt oxydiert Benzoylbromid) aus dem Dibromid u. alkoh. KOH. Durch Behandlung mit Na-Äthylat spaltet diese S. HBr ab und geht in *Diphenylbuteníncarbonsäure*, $C_6H_5 \cdot C(COOH):CH \cdot C \vdots C \cdot C_6H_5$, über, die, oxydiert Benzoës., reduziert *Diphenylbutancarbonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH(COOH) \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, liefert. Phenylcinnamenylacrylsäuredibromid spaltet beim Erhitzen mit Diäthylanilin Br ab und bildet Phenylcinnamenylacryls., daneben entsteht *Cornicularlakton*. Die B. dieses Laktons, dem die Formel $C_6H_5 \cdot C(CO-O):CH \cdot C:CH \cdot C_6H_5$ zukommt, lieſse sich leicht erklären, wenn im Dibromid der Phenylcinnamenylacryls. die Br-Atome in 3,4 stehen; dem widerspricht aber die B. des Dihydrofuranderivates, die Entstehung des Cornicularlaktons muſs daher einem, vielleicht durch das bei der Rk. gebildete Hydrobromid des Diäthylanilins beeinfluſsten, unregelmäſsigen Reaktionsverlauf zugeschrieben werden.

Die *Cornicularsäure* zeigt, wie die Phenacylzimmts., Neigung, in einer tautomeren OH-Form aufzutreten; der Ester kondensiert sich mit Benzaldehyd zum *Benzalcornicularsäureester*.

Da die vom Diphenylbutadiën abgeleiteten SS., Dibenzalpropions. und Phenylcinnamenylacryls., Br in 1,4-Stellung addieren, so ist es wahrscheinlich, daſs auch das Dibromid des Diphenylbutadiëns dies thut, so daſs ihm die Formel $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH:CH \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ zukommt; bewiesen hat sie indessen bisher nicht werden können.

Experimenteller Teil. *Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure* (*2,5-Diphenyl-2,5-dibrom-3-pentensäure*), $C_6H_5 \cdot CBr(COOH) \cdot CH:CH \cdot CHBr \cdot C_6H_5 \cdot$ Durch Bromieren der S. in CS_2-Lsg. zu erhalten. Kurze, dicke Nadeln oder feine farblose Nädelchen (aus A.), F. 174—175° (Zers., vorher Bräunung), ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln, unl. in Lg. Zersetzt sich beim Aufbewahren, geht durch Reduktion mit Zn-Staub u. Eg. wieder in die S. über. Giebt kein Tetrabromid.

Diphenyldihydrofuran (I.). B. bei Einw. von Soda, Na-Acetat oder Alkalien auf das Dibromid. Schwach gelbliche Krystallkörner (aus Methylalkohol), F. 88 bis 89°, ll. in Ä., Bzl., A., swl. in k. Methylalkohol. Wird beim Kochen mit KOH nicht aufgespalten.

I. $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH : CH \cdot CH \cdot C_6H_5$ (O-Brücke zwischen den beiden CH) II. p-Br·C_6H_4·C:CBr·CBr:C·C_6H_4·Br-p (O-Brücke)

III. $Br_2 \cdot C_6H_3 \cdot C$: CBr·CBr : C·C_6H_4Br (O-Brücke) IV. p-Br·C_6H_4·C:CBr·CH:C.C_6H_4.Br-p (O-Brücke)

V. p-Br·C_6H_4·C : CH·CH : C.C_6H_4.Br-p (O-Brücke)

Einwirkung von Brom auf Diphenyldihydrofuran. *Tetrabromdiphenylfuran* (II.). Entsteht durch längere Einw. von Br-Dampf auf Diphenyldihydrofuran. Weiße Nädelchen (aus Bzl.), F. 191°; geht durch Oxydation mit CrO_3-Eg. in p-Brombenzoës. (F. 250°. Methylester, weiße Nadeln oder Blättchen, F. 79—80°) über. — *Pentabromdiphenylfuran* (III.). Bildet sich bei längerer Einw. von Br-Dampf auf Diphenylfuran oder nicht ganz reines Diphenyldihydrofuran. Weiße Nadeln (aus Bzl.), F. 209—210°. — *Tribromdiphenylfuran* (IV.). B. aus dem Tetrabromderivat durch Zn-Staub und Eg. in der Kälte; feine, weiße Nädelchen (aus A.), F. 134° swl. in k., wl. in h. A. — *p-Dibromdiphenylfuran* (V.). Aus dem Tetrabromderivat durch Zn-Staub und Eg. in der Wärme. Weiße, glänzende Blättchen (aus Eg.) oder zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus Bzl.), F. 201°, wl. in organischen Lösungsmitteln. Liefert mit CrO_3-Eg. oxydiert 2 Mol. p-Brombenzoës. — *Diphenyldihydrofurandibromid.* Entsteht in geringer Menge beim Bromieren des Diphenyldihydrofurans in CS_2 in der Kälte. Feine, weiße, zu Warzen vereinigte Nadeln (aus A.), F. 110—111°. — *Phenylbromcinnamenylacrylsäure*, $C_6H_5 \cdot C(COOH)$: CH·CH : CBr·C_6H_5. Wird neben dem Furanderivat bei Einw. von KOH auf Phenylcinnamenylacrylsäuredibromid erhalten. Gelbliche Krystallkörner (aus Methylalkohol), F. 213—214° (Gasentw.), wl. in Bzl. und Chlf., swl. in CS_2 und Methylalkohol, unl. in Lg. Giebt in alkoh. Lsg., mit Cu-Zn-Staub gekocht, Phenylcinnamenylacryls. und bei Oxydation mit $KMnO_4$ und Soda Benzoylbromid. — K- (+ $2^1/_2 H_2O$), Na- (+ $2^1/_2 H_2O$) und NH_4-Salz, dünne, glänzende Blättchen, swl. in k. W. — *Methylester.* Aus dem Methylester des Phenylcinnamenylacrylsäuredibromids durch methylalkoh. KOH. Breite Blätter oder dünne Nadeln (aus Methylalkohol), F. 127—128°.

Diphenylbuteníncarbonsäure, $C_6H_5 \cdot C(COOH)$: CH·C ⋮ C·C_6H_5. B. bei längerem Erhitzen von Phenylbromcinnamenylacryls. mit Na-Methylat auf 170—180°. Feine, weiße Nädelchen (aus Bzl.), ll. in A., Bzl., Methylalkohol, swl. in Lg., Oxydation mit $KMnO_4$ und Soda giebt Benzoës., mit Natriumamalgam und Eg. reduziert entsteht *2,5-Diphenyl-3-pentensäure*, F. 101—102° (s. Abs. 9).

Cornicularlakton. Aus Phenylcinnamenylacrylsäuredibromid und Diäthylanilin bei 150°. Gelbe, verästelte Nadeln (aus A.), F. 141—142°, ll. in Bzl., Chlf. und A., wl. in Eg. und k. Methylalkohol. — *Cornicularsäure.* Entsteht beim Kochen des Laktons in alkoh.-wss. Lsg. mit Soda. Farblose Täfelchen (aus Bzl.), glasglänzende Tafeln (aus Eg.) oder lange, prismatische Nadeln (aus W.), F. 122—123°, ll. in A., Bzl., Methylalkohol, wl. in verd. Essig- und Ameisens., CS_2, swl. in W. u. Lg.; die Lsg. in Soda wird durch Alkalien tief gelb gefärbt. Reduziert rasch ammoniak.-alkal. Silberlsg. — Na-Salz, $C_{17}H_{13}O_3Na$ + $2^1/_2 H_2O$. Weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus A.), sll. in W. — Ag-Salz. Weißes, krystallin. Pulver, swl. in W. — *Methylester.* Aus dem Ag-Salz u. Jodmethyl. Weiße Blättchen (aus Methylalkohol), F. 95°, ll. in Bzl. und A., wl. in Methylalkohol. — *Hydrocornicularsäure*, $C_6H_5 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Weiße, glänzende Spieße (aus A.), F. 134°. Reduziert langsam Silberlsg. — *Benzylphenylpyridazon*, $C_6H_5 \cdot C$: CH · C·$CH_2 \cdot C_6H_5$ (CO·NH·N zwischen C und C). Entsteht durch Einw. von Semicarbazid auf Cornicularsäureester. Weiße, glänzende Nadeln (aus A.), F. 215°, ll. in Sodalsg. — *Benzalcornicularsäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot C(COOCH_3)$: CH·CO·C(CH·C_6H_5)·C_6H_5. Pyridin kondensiert Cornicularsäuremethylester

mit Benzaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur. Gelbe, federförmig gruppierte Nadeln (aus A.), F. 138—139°.

Einwirkung von Anilin auf Diphenylbutadiëndibromid. *Diphenyldianilinobuten*, $(C_6H_5)_2C_4H_4(NH \cdot C_6H_5)_2$. Durch Einw. von Anilin auf Diphenylbutadiëndibromid bei 40—45°; nach der Reinigung durch das Pikrat gelbliche, sternförmig gruppierte Spieße (aus A.), F. 138—139°. (LIEBIG's Ann. **306**. 201—224. 27/4. [7/3.] München. Chem. Lab. d. Königl. Akad. d. Wiss.) HELLE.

Johannes Thiele, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.* 9. Über die Reduktion der Dibenzalpropionsäure und der Phenylcinnamenylacrylsäure (gemeinsam mit **Jacob Meisenheimer**). Theoretischer Teil. Nach den in Abhd. 1 Abschn. IV. erörterten Anschauungen sollte die β-γ-Doppelbindung der Dibenzalpropions. bei der Reduktion wegen des zwischen den Doppelbindungen stehenden Carboxyls unangegriffen bleiben, die Phenylcinnamenylacryls. hingegen muß Reduktion beider Doppelbindungen erfahren und in *Diphenyl-β-pentensäure*, $C_6H_5 \cdot CH(COOH) \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, übergehen. Dibenzalpropions. geht durch Reduktion leicht in eine einfach ungesättigte S. über und diese giebt beim Bromieren unter HBr-Verlust eine Br-haltige S., die nach Ersatz von Br durch H oxydiert *o-Benzoylbenzoësäure* liefert; dadurch ist sie als *α-Phenylbromtetrahydro-β-naphtoësäure* (I.) gekennzeichnet. Die B. eines Naphtalinderivates aus dem Reduktionsprod. der Dibenzalpropions. ist erklärlich, wenn ihm eine der Formeln:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5 \text{ und } C_6H_5 \cdot CH{:}C(COOH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

zukommt; ist es β-γ-ungesättigt, so entsteht eine β-gebromte (zum COOH) S., anderenfalls eine α-gebromte. Da die gebromte S. mit Soda eine Oxys. (III.), und einen KW-stoff (II.), *1-Phenyl-1,4-dihydronaphtalin*, liefert, so kommt dem Reduktionsprod. der Dibenzalpropions. die Formel einer *Benzylphenyl-i-crotonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$ zu. Die Oxys. und die gebromte S. sind dann *ac-Tetrahydronaphtalin-1-phenyl-2-oxy-3-carbonsäure* (III.), resp. *ac-Tetrahydronaphtalin-1-phenyl-2-brom-3-carbonsäure* (I.). Die hydrierte Dibenzalpropionsäure liefert beim Kochen mit Eg. und H_2SO_4 ebenfalls ein Naphtalinderivat, die *Phenyltetrahydronaphtoësäure* (IV.).

Auch beim Reduktionsprod. der Phenylcinnamenylacryls. ist die Theorie bestätigt worden, die entstehende β-γ-ungesättigte S. geht durch Eg. und H_2SO_4 in *Tetrahydrocornicularlakton*, $C_6H_5 \cdot CH(CO{-}O) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, durch Kochen mit HNaO in *2,5-Diphenyl-2-pentensäure*, $C_6H_5 \cdot CH(COOH){:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, über.

Experimenteller Teil. I. Reduktion der Dibenzalpropions. *α-Benzylphenyl-i-crotons.*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. Die Reduktion erfolgt mit Natriumamalgam u. Eg. in alkoh. Lsg. Farbl., dicke Prismen (aus 85% A.), F. 124°; ll. in org. Lösungsmitteln außer Lg., unl. in W. Auffallend schwache S.; Ca- u. Ba-Salz, flockiger, bezw. harziger Nd., swl. in W., dagegen ll. in organischen Lösungsmitteln außer Lg. — *ac-Tetrahydronaphtalin-1-phenyl-2-brom-3-carbonsäure* (I.). Benzyl-

$$\text{I. } C_6H_4{<}\begin{matrix} CH_2 \text{———} CH \cdot COOH \\ CH(C_6H_5).CHBr \end{matrix} \qquad \text{II. } C_6H_4{<}\begin{matrix} CH_2 \text{———} CH \\ CH(C_6H_5).CH \end{matrix}$$

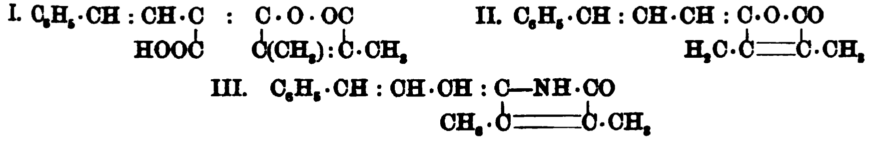
phenyl-i-crotons. geht beim Bromieren (0°) in Chloroformlsg. in diese S. über. Weiße Nadeln (aus Methylalkohol), Krystallpulver (aus Bzl.), F. 204—205°, ll. in A., Ä., Aceton, wl. in Bzl. und Chlf., unlösl. in Lg. und W. — *ac-Tetrahydronaphtalin-1-phenyl-3-carbonsäure* (IV.). Aus der gebromten S. durch Zn-Staub u. Eg. oder aus Benzylphenyl-i-crotons. beim Kochen mit Eg. u. H_2SO_4 entstehend. Seideglänzende Nadeln (aus Methylalkohol), F. 177°, unlösl. in W. und Lg. Liefert oxydiert mit

$KMnO_4$ o-Benzoylbenzoës. — Na-Salz, $C_{17}H_{15}O_2Na + 6H_2O$. Glänzende Nadeln, wl. in W. *Methylester.* Nadeln (aus Methylalkohol), F. 82°.

1,4-Dihydro-1-phenylnaphtalin (II.). Aus der gebromten S. I. durch Soda in alkoh. wss. Lsg. oder Diäthylanilin. Glänzende Nadeln (aus Methylalkohol), F. 50°. — *ac-Tetrahydronaphtalin-1-phenyl-2-oxy-3-carbonsäure* (III.). Entsteht als Nebenprod. bei Darst. des Dihydrophenylnaphtalins aus der gebromten S. und Soda. Würfelähnliche Krystalle (aus Bzl.), F. 194°.

II. Reduktion der Phenylcinnamenylacrylsäure. *2,5-Diphenyl-3-pentensäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(COOH) \cdot C_6H_5$. Die Reduktion wird mit Natriumamalgam und Eg. in alkoh. Lsg. bewirkt. Dicke, tafelförmige Krystalle (aus A.), F. 101,5°, unlösl. in W., swl. in Lg. — Ca-Salz, $(C_{17}H_{15}O_2)_2Ca + 2H_2O$. Dünne, seideglänzende Nadeln (aus A.), swl. in W. — Na-Salz, sll. in W. — *2,5-Diphenyl-2-pentensäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(COOH) \cdot C_6H_5$. Entsteht aus der vorigen durch längeres Erwärmen mit 10%ig. HNaO. Seideglänzende Nadeln (aus Lg.), F. 88°, ll. in organ. Lösungsmitteln außer k. Lg. — Na-Salz, $C_{17}H_{15}O_2Na + 5H_2O$. Glänzende Nadeln, zwl. in W. — *Tetrahydrocornicularlakton* (*2,5-Diphenyl-1,4-pentanolid*), $C_6H_5 \cdot CH(CO—O) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Bildet sich aus Diphenyl-3-pentens. durch Kochen mit Eg. u. H_2SO_4. Dicke, glänzende Nadeln (aus Lg.), F. 73°, sll. in organ. Lösungsmitteln außer Lg., unl. in Soda. — *Tetrahydrocornicularsäure.* Ihre Erdalkalisalze krystallisieren nicht. Ag-Salz, $C_{17}H_{17}O_3Ag$, weißer, amorpher Nd., l. in viel sd. W. (Liebig's Ann. **306.** 225—40. 27/4. [7/3.] München. Chem. Lab. der Königl. Akad. d. Wiss.) Helle.

Johannes Thiele, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.* 10. Über die Kondensation von Phenyl-i-crotonsäure mit Pyrocinchonsäureanhydrid. Pyrocinchonsäureanhydrid kondensiert sich mit Phenyl-i-crotons. zur *Cinnamylidendimethylcrotonlaktoncarbonsäure* (I.) oder dem durch Abspaltung von CO_2 daraus entstehenden *Cinnamylidendimethylcrotonlakton* (II.). Wird dies Lakton mit KOH aufgespalten, so enthält die Lsg. eine sehr leicht laktonisierbare Oxys. Diese Thatsache steht in Übereinstimmung mit den in Abh. 1 Abschn. VII. dargelegten Anschauungen, wonach doppelt ungesättigte Ketone der Form $CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:CH$ leicht in die beständigere und gesättigtere OH-Form $CH:CH \cdot CH:C(OH) \cdot CH:CH$ übergehen. — Das Lakton addiert beim Erwärmen NH_3, die entstehende Verb. wird durch W. in das Imid (III.) umgewandelt.



Cinnamylidendimethylcrotonlakton II. (*Phenyl-7-dimethyl-2,3-heptatriënolid 1,4*). Durch Kondensation von Phenyl-i-crotons. mit Pyrocinchonsäureanhydrid bei Ggw. von Acetanhydrid erhalten. Gelbe Nadeln (aus A.), F. 153°, wl. in k. A., Bzl., Ä., ll. in Aceton, unl. in W.; Lsg. in alkoh. KOH färbt sich schnell dunkelbraun. Die durch SS. ausgefällte S. laktonisiert sich beim Lösen in Soda, die alkal. Lsg. kuppelt mit Diazobenzol, resp. — sulfons. — *Cinnamylidendimethylcrotonlaktoncarbonsäure.* Wird unter etwas veränderten Reaktionsbedingungen wie das Lakton gewonnen. Kleine gelbe Nadeln (aus 70% A.), F. 216°.

Einwirkung von Ammoniak auf Cinnamylidendimethylcrotonlakton. Beim Erhitzen des Laktons mit methylalkoh. NH_3 auf 125—130° entsteht ein *Additionsprodukt* $C_{15}H_{17}NO_2$, weifse Blättchen (aus W.), meist 1 Mol. H_2O enthaltend, F. wasserhaltig 113°, wasserfrei 142°, ll. in Aceton und A., wl. in Ä. oder k. Bzl., swl. in k. W. Wird durch Mineralss. in der Kälte oder beim Erhitzen auf 130° bis 135° in das *Imid* $C_{15}H_{15}NO$ (III.) umgewandelt. Gelbe Nädelchen (aus Eg.), F. unscharf 248°, unl. in W., swl. in A. u. Bzl., wl. in Eg. (Liebig's Ann. **306**. 241 bis 246. 27/4. [7/3.] München. Chem. Lab. d. Köngl. Akad. d. Wiss.) Helle.

Johannes Thiele, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.* 11. Über die Addition von Blausäure an Cinnamylidenmalonsäureester (gemeinsam mit **Jacob Meisenheimer**). Theoretischer Teil. Abweichend von den sonst bei konjugierten Doppelbindungen gemachten Beobachtungen (Abh. 1, Abschn. II.) addiert der *Cinnamylidenmalonester*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(COOR)_2$ (sowie auch Zimmtaldehyd) HCN (oder vielmehr KCN) nicht in 1,4-, sondern in 1,2-Stellung, denn beim Verseifen des Reaktionsprod. findet sich neben unveränderter Cinnamylidenmalons. und geringen Mengen einer Tricarbons. eine ungesättigte Dicarbons., die durch Reduktion mit HJ in die gesättigte *Phenäthylbernsteinsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot COOH) \cdot COOH$ (Phenäthyl-$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2$—). Dieselbe S. entsteht, wenn die durch Reduktion der *Cinnamylidenmalonsäure* mit Natriumamalgam gebildete *1,4-Hydrocinnamylidenmalonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH(COOH)_2$, durch NaOH zur *3,4-Hydrocinnamylidenmalonsäure* isomerisiert u. letztere in Gestalt ihres Esters der Einw. von KCN ausgesetzt wird. Die ungesättigte Dicarbons. mufs also *Cinnamenylbernsteinsäure*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, sein; beim Behandeln mit SS. geht sie in ein Lakton über, für das wegen der Leichtigkeit der B. die Formel $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \overline{CH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$ (*Benzylparakonsäure*) wahrscheinlich ist.

Die B. der neben der Cinnamenylbernsteins. entstehenden Tricarbons., die auch aus 2 Mol. KCN und 1 Mol. Cinnamylidenmalonester, wahrscheinlich aber nicht aus dem durch Addition von 1 Mol. HCN zunächst gebildeten Nitril durch weitere Einw. von HCN entstanden ist, könnte so erklärt werden, dafs Addition von HCN in 1,4 stattfände, und dafs das Nitril $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH:CH \cdot CH(COOR)_2$ in der alkal. Fl. durch Verschiebung der Doppelbindung in $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH:C(COOR)_2$ überginge, das nach abermaliger Addition von HCN durch Verseifung und CO_2-Abspaltung die Tricarbons. $C_6H_5 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$ liefern würde; ob ihr thatsächlich die Formel einer *Phenylbutantricarbonsäure* zukommt, ist noch zu entscheiden.

Experimenteller Teil. *Cinnamylidenmalonsäure.* Nach Liebermann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1439; C. **95**. II. 224) dargestellt. — *Dimethylester.* Mittels 3°/₀iger methylalkoh. HCl bereitet. Grofse, gelbe Krystalle (rhombische Pyramiden?), F. 67°, l. in allen organischen Lösungsmitteln. — *Diäthylester*, F. 36°. — *Cinnamenylbernsteinsäure*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus Cinnamylidenmalonester und KCN in alkoh.-wss. Lsg. u. nachfolgendes Verseifen; die S. wird aus dem rohen Säurengemisch als Anhydrid, durch Behandeln des Gemisches mit Acetylchlorid, isoliert. Dicke, prismatische Krystalle (aus A. und W.) F. 173°, sll. in A. und Methylalkohol, Aceton, zl. in Ä. u. sd. W., swl. in Bzl., Chlf. und k. W. Wird durch Natriumamalgam nicht reduziert. — *Anhydrid.* Weifses Pulver (aus Bzl. und Lg.), F. 116°, ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Benzylparakonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \overline{CH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$ (?). Entsteht aus Cinnamenylbernsteins. und HBr-Eg. in gelinder Wärme. Weifse Prismen oder Körner (aus Ä. und CS_2), F. 93°, ll. in

Ä., Aceton und h. W., wl. in Bzl. und Chlf., unl. in Lg. u. CS_2. — *Phenäthylbernsteinsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Bildet sich durch Reduktion mittels HJ u. rotem P aus Cinnamenylbernsteins., oder aus dem durch Anlagerung von HCN an *Phenylpropylidenmalonester* entstehenden Nitril $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CH(COOR)_2$ durch Verseifen. Weifse, verwitternde Krusten (aus Lg., Kp. 95 bis 105°), F. 136°, ll. in h. W., A., Ä., Aceton, wl. in Bzl., unl. in CS_2 und Lg. — *Anhydrid*, F. 56°, ll. in Bzl. und Chlf., wl. in CS_2, unl. in Lg. — *p-Tolilsäure*, farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 146°. — Saures NH_4-Salz. Entsteht auch aus der rohen Nitrils., $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot COOH$, durch Stehen an der Luft. Blätter (aus W.), F. 185° (Gasentw.).

Phenylpropenylmalonsäure (*1,4-Hydrocinnamylidenmalonsäure*), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(COOH)_2$. Cinnamylidenmalons. wird in Sodalsg. bei 0° unter Einleiten von CO_2 mit Natriumamalgam reduziert. Weifse Blätter (aus Bzl.), F. unscharf 106 bis 108° (Zers. unter CO_2-Abspaltung). *Methylester* im Vakuum nicht destillierbares Öl. — Na-Salz, $C_{12}H_{10}O_4Na_2$. Weifse M., ll. in W. — Ba-Salz, $C_{12}H_{10}O_4Ba + H_2O$. Weifser, gallertartiger Nd., beim Kochen krystallinisch werdend. — *Phenylpropylidenmalonsäure* (3,4-Hydrocinnamylidenmalons.), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(COOH)_2$. Entsteht aus der vorigen durch längeres Erhitzen mit HNaO. Fast weifse Krusten (aus Bzl.), F. 115—116° (Zers.). — Ba-Salz, $C_{12}H_{10}O_4Ba + H_2O$. Leichter l. als das isomere. — *Methylester*. Farbloses, nicht destillierbares Öl.

Phenylbutantricarbonsäure (? s. theoret. Teil), $C_6H_5 \cdot C_4H_6(COOH)_3$. Bildet sich bei Einw. gröfserer Mengen KCN auf Cinnamylidenmalonester und nachfolgende Verseifung des Reaktionsprod. Farbloses Pulver (aus W.), F. unscharf wegen Anhydridb. 180—185°, ll. in A., Aceton und h. W., unl. in Bzl., Chlf. und CS_2. — Ba-Salz. Amorpher, weifser Nd., hygroskopisch. — *Anhydrid*, $C_6H_5 \cdot C_4H_6(CO)_2O \cdot COOH$. B. beim Erhitzen auf 190°. Schimmernde Blättchen (aus Bzl.), F. 112°. — *Trimethylester*. Mit methylalkohol. HCl dargestellt. Kp_{718}. 328—336°. Grofse Prismen (aus Lg. oder verd. Methylalkohol), F. 46°. (LIEBIG's Ann. **306**. 247—66. 27/4. [7/3.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) HELLE.

Physiologische Chemie.

Wilhelm Zopf, *Zur Kenntnis der Flechtenstoffe. (Sechste Mitteilung.)* Aus Sticta aurata Ach. hatte Vf. schon früher (vgl. „Beiträge zur Physiologie u. Morphologie niederer Organismen" **1892**. Heft 1. 46) einen orangeroten Körper *Stictaurin*, breite, dünne Täfelchen (LUEDECKE), F. 211—212°, unl. in W., konz. Mineralss. und k. Alkalien, ll. in Chlf., Bzl., CS_2, swl. in absolutem A., Ä., Eg., isoliert. Bei erneuter Unters. erwies es sich als ein *Pulvinsäurederivat*, indem es beim Kochen mit angesäuertem A. sich spalten liefs in das rote *Calycin*, F. 240°, und die gelbe *Äthylpulvinsäure*, F. 127°, identifiziert durch die charakteristische *Acetyläthylpulvinsäure*, F. 143—144°. Stictaurin giebt daher auch die Calycinfarbenrk.; bei der Spaltung seiner Lsg. in Chlf.-Bzl. mittels KOH findet sich neben Calycin noch Pulvinsäureanhydrid, F. 221—222°. Beim Kochen von Stictaurin mit Essigsäureanhydrid bildet sich ein *Acetylprodukt* (?), citronengelbe Nädelchen, F. 175°, ll. in Chlf. u. Bzl., swl. in A. und k. Ä., dessen Natur noch nicht sicher zu ermitteln war. Stictaurin findet sich ferner noch in Candelaria vitellina (EHRH.), Candelaria concolor (DICKS.) und Gyalolechia aurella (HOFFM.) und das früher in ihnen nachgewiesene Calycin (vgl. LIEBIG's Ann. **284**. 123; **295**. 239; **297**. 291; C. **95**. I. 791; **97**. I. 928; II. 953) ist erst sekundär beim Umkrystallisieren aus dem Stictaurin entstanden. Wahrscheinlich ist die vom HESSE (J. pr. Chem. [2] **57**. 446; C. **98**. II. 492) aus Candelaria concolor isolierte *Dipulvinsäure*, $C_{36}H_{22}O_9$, auch identisch mit Stictaurin, wenn HESSE auch bei ihrer Spaltung mit A. nur Äthylpulvins. zu erhalten geglaubt hat.

Platysma cucullatum (Bell.) Nyl. enthält neben *Usninsäure*, F. 197°, die durch die *Usnolsäure*, F. 208—210°, identifiziert wurde, einen violetten, nicht näher untersuchten *Körper* und eine *Säure*, F. 104—105°, die sich identisch mit der aus der Cetraria islandica gewonnenen *Lichesterinsäure* erwies (*Acetylverbindung*, dünne, perlmutterglänzende Blättchen, F. 121°, sll. in k. absolutem A. u. Ä.). Die von Hesse neuerdings (J. pr. Chem. [2] **58**. 503; C. **99**. I. 433) für diese S. aufgestellte Formel dürfte nach Vf.'s Ansicht wohl noch zu berichtigen sein.

Alectoria ochroleuca (Ehrh.) liefert, ähnlich wie Usnea longissima (Ach.), *Usninsäure* und *Barbatinsäure*; letztere wurde noch durch ihren *Äthylester*, F. 131° (Hesse: F. 132°) charakterisiert. Zur Identifizierung der aus Cladina alpestris (L.) gewonnenen S. (vgl. Liebig's Ann. **300**. 328; C. **98**. II. 39) führte Vf. dieselbe in die *Usnolsäure*, F. 209°, über.

Stereocaulon pilatum Acharius enthält neben der früher darin nachgewiesenen *Atranorsäure* noch die auch in anderen Flechten vorkommende *Stereocaulsäure*, F. 193—194°. — Psora ostreata (Hoffm.) Schaerer scheidet *Lecanorsäure*, F. 166°, ab; darum färbt sich auch ihr Mark mit Chlorkalklsg. blutrot, wie schon Fries (Lichenographia scandinavia S. 415) beobachtet hat. — In einer Lecidee, dem Mycoblastus sanguinarius, bildet sich neben Atranors., die sich hauptsächlich in der wenig entwickelten Rinde findet, im Mark die von Hesse bereits aus einer Parmeliacee (J. pr. Chem. [2] **57**. 427; C. **98**. II. 491) gewonnene *Caperatsäure*, F. 132°, u. ein intensiv roter *Körper*, unl. in Ä., der noch nicht gefaſst werden konnte.

Aus Lecidea confluens Fr. extrahierte Vf. mittels Ä. einen neuen farblosen Stoff, das *Confluentin*, (aus Bzl.) feine, kurze Prismen, F. 147—148°, swl. in k. A. und k. Ä. Seine alkoh. Lsg. färbt sich mit Lackmus rot, mit sehr kleinen Mengen $FeCl_3$-Lsg. rotbräunlich; mit KOH zers. sich das Confluentin in einen wahrscheinlich *phenolartigen Körper*, der mit dem Alkali sofort ein Salz bildet (dünne, rhombische, glänzende Blättchen, l. in W. und A.), aus dem er durch HCl in Form sehr kleiner, rhombischer Blättchen, F. 52°, ausgefällt wird. Seine alkoh. Lsg. wird durch Spuren von $FeCl_3$-Lsg. schön violett gefärbt. Beim Kochen des in W. gel. Kalisalzes mit Chlf. färbt sich die Lsg. erst rot, dann braunrot und schlieſslich dunkelbraun. Mit NH_3 liefert Confluentin ebenfalls ein Salz, kleine, farblose, rhombische Blättchen.

Lecidea sudetica Körber enthält etwa 2°/₀ *Salazinsäure*, damit steigt die Zahl der Salazinsäurebildner auf 8. — Platysma glaucum Nylander (Parmeliaceen) lieferte neben Atranors. Caperats. (s. o.).

Aus Platysma diffusum Nyl. gewann Vf. Usnins. und einen neuen Körper von sehr schwachem Säurecharakter, das *Diffusin*, (aus Bzl.) eine schneeweiſse M. feinster seideglänzender Nädelchen, F. 135—136°, ll. in Chlf., wl. in k. A. und k. Ä. Seine alkoh. Lsg. wird durch Lackmus rot, durch Spuren von $FeCl_3$-Lsg. violett gefärbt; die Lsg. in KOH nimmt auf Zusatz von Chlorkalklsg. eine wenig beständige Rotfärbung an, beim Kochen derselben wird Orcin abgespalten.

Parmelia omphalodes enthält im Mark Stereocauls., in der Rinde Atranorsäure. Letztere findet sich danach in bereits 48 Arten von Flechten. Die von Knop in Parmelia saxatilis var. phaeotropa Wallr. (ohne Zweifel identisch mit der echten P. omphalodes) aufgefundene *Lobarsäure* (C. **72**. 172) war offenbar kein einheitlicher Körper, sondern mit Atranors. vermengte Stereocaulsäure.

Beim Extrahieren von Parmelia glomellifera Nyl. mit Ä. isolierte Vf. einen krystallisierenden, farblosen Körper, das *Glomelliferin*, Aus Bzl. sehr feine, äuſserst feste Nädelchen, F. 143—144°, ll. in konz. A., h. Ä., sd. Chlf., swl. in sd. Bzl. Die alkoh. Lsg. wird durch Lackmus rot, durch Spuren von $FeCl_3$-Lsg. violett gefärbt; beim Kochen der alkal. Lsg. entsteht *Orcin*.

Lecanorsäure findet sich — und zwar in Mengen bis zu 7°/₀ — im Mark verschiedener Parmeliaceen. So erwies sich die aus Parmelia tiliacea var. scortea Ach.

früher (LIEBIG's Ann. **295**. 278; C. **97**. I. 928) als *Parmeliasäure* beschriebene Substanz als bloße *Lecanorsäure*, und auch die in derselben Arbeit beschriebene, aus Urceolaria cretacea MASS. gewonnene S. ist nichts anderes. Aus Parmelia fuliginosa (FR.) var. ferruginascens ZOPF gewann Vf. neben Lecanors. mittels Ä. ein intensiv gelbbraunes *Harz*, das ebenfalls im Mark der Flechte sitzt. Auf Querschnitten durch dieselbe, besonders durch ältere Teile, sieht man mehr oder minder große Portionen von auffallend rostartiger Färbung, die durch Alkali in Rotbraun übergeht. Mit Harzlsg. getränktes Filterpapier verhält sich gegen Alkali ebenso, u. kann daher analog dem Curcumapapier verwandt werden. Bei der gewöhnlichen P. fuliginosa (Fr.) hat Vf. diese Erscheinung nicht beobachtet, ebensowenig bei der P. verruculifera NYL. (LIEBIG's Ann. **306**. 282—321. 9/5. [27/2.].) ROTH.

N. Prianischnikow, *Eiweißzerfall und Eiweißrückbildung in den Pflanzen. Vorläufige Mitteilung.* Die Verss. des Vf.'s, deren Beschreibung in den „Landwirtschaftlichen Versuchsstationen" erfolgen soll, haben bei Pisum sativum, Vicia Faba u. Lupinus luteus ergeben: 1. Der Prozeß des Eiweißzerfalles besitzt eine „große Periode" und charakterisiert sich durch eine eigene „große Kurve." 2. Der Prozeß der Asparaginanhäufung läßt sich durch eine eben solche Kurve ausdrücken; das Maximum derselben fällt zusammen oder liegt auf jedem Fall sehr nahe dem Maximum der oben genannten Kurve. 3. Diese beiden Kurven erreichen ihr Maximum einige Tage früher, als diejenige, welche die Kohlensäureausscheidung darstellt. 4. Am Schlusse der Keimungsperiode übersteigt die Energie der Asparaginanhäufung (genauer der Anhäufung des Asparaginstickstoffes) die Geschwindigkeit des Überganges des Eiweißstsickstoffes in die Form anderer Verbb.

Verss. über die Rückbildung des Eiweißes aus dessen Zerfallprodd. unter dem Einflusse der Assimilationsthätigkeit, welche mit Vicia sativa, Vicia Faba, Pisum sativum, Phaseolus multiflorus, Lupinus luteus u. Curcurbita Pepo angestellt wurden, zeigten, daß die Regeneration bei verschiedenen Pflanzen zu verschiedenen Zeiten beginnt und in erster Linie in den Blättern stattfindet. Bei dieser Regeneration werden außer Asparagin noch andere Verbb. verwendet, und zwar unter Umständen in größerem Maße als das Asparagin. — Der Befund ZALESKI's (Ber. Dtsch. botan. Ges. **15**. 536; C. **98**. I. 623), daß bei höheren Pflanzen auch im Dunkeln eine Eiweißbildung stattfinden kann, wird durch Verss. des Vf.'s bestätigt. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **17**. 151—55. 24/5. [25/4.].) SIEGFRIED.

Jul. Stoklasa, *Über die physiologische Bedeutung der Furfuroide im Organismus der Zuckerrübe. (Schluß)* (vergl. Zeitschrift für Zuck.-Ind. Böhm. **23**. 291; C. **99**. I. 890.) Über die Entstehung der Pentosane und Pentosen im Organismus der Zuckerrübe. Da die Zellmembranen als einen bedeutungsvollen Bestandteil Pentosane enthalten, so scheint die Annahme gerechtfertigt, daß die Pentosen und Pentosane aus Saccharose gebildet werden. In dem Maße, als im zweiten Vegetationsjahre neue Vegetationsorgane entstehen, welche Pentosane enthalten, verschwindet die Saccharose allmählich aus der Rübenwurzel. Verss. über die Entstehung der Pentosen und Pentosane aus Saccharose wurden mit Erbsen und Mais ausgeführt, da die junge Rübenvegetation in Wasserlsgg. sehr schwer erhalten werden kann. Diese Verss. ergaben nur ein geringes Plus von Furfuroiden bei Ggw. von Saccharose gegenüber Glucose. Hingegen ergaben Verss., bei denen die obersten Teile von Rübenwurzeln, die sogenannten Wurzelköpfe, in sterilisierten Apparaten bei Abwesenheit von Kohlens. mit Saccharose u. Glucose genährt wurden, eine weit größere B. von Furfuroiden bei Ggw. von Saccharose als von Glucose. Die Ggw. von Glucose begünstigte überhaupt fast nicht die B. der Furfuroide, da die Menge dieser bei Abwesenheit von Kohlehydraten fast der bei Ggw. von Glucose in der

Nährlsg. gleich kam. — Die Ggw. von Chlorkalium begünstigt wesentlich die B. der Furfuroide.

Welche physiologische Bedeutung haben die Furfuroide im Organismus der Zuckerrübe? Die Furfuroide sind zum Bau der Zellmembranen unerläſslich. Die Cellulosen des Samenembryos werden hydrolysiert und liefern so das Material zur B. der neuen Hemicellulosengruppen der Keimlinge. Die Hemicellulosen gehen bei der B. neuer Gewebe in Komplexe von Lignocellulosen und Ligninkörpern über. Die Lignocellulosen schützen die Wurzeln vor der leichten Infektion durch parasitische Pilze. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **23**. 387—97. Prag. Versuchsstation für Zuckerindustrie.) SIEGFRIED.

W. Sternberg, *Geschmack und Chemismus*. In den organischen Verbb. sind die Gruppen OH und NH_2 die sapiphoren, u. zwar muſs die OH-Gruppe mit einem positiven Radikal, einer Alkylgruppe, die NH_2-Gruppe mit einer negativen COOH-Gruppe verbunden sein. Wird in die Verb. noch CH_3 oder OH eingeführt, so bleibt der Geschmack süſs; durch Eintritt der negativen Phenylgruppe hingegen wird der Geschmack bitter. So schmeckt CH_3—CH(OH)—CH(OH)—CH_2(OH) süſs, aber C_6H_5—CH(OH)—CH(OH)—CH_2(OH) bitter. Ebenso schmecken CH_3·CH(OH)—CH_2(OH) u. CH_3—$C_6H_{11}O_6$ (Methylglykosid) süſs, C_6H_5·CH(OH)—CH_2(OH) und C_6H_5·$C_6H_{11}O_6$ bitter. Die meisten Gykoside schmecken bitter, da sie meist Phenolderivate der Glucose sind. Resorcin u. Hydrochinon schmecken süſs, Brenzcatechin und Pyrogallol bitter. Von stickstoffhaltigen Verbb. schmecken süſs die α-Amidoss., das Dulcin, das Kondensationsprod. von Harnstoff und Phenetol, und vor allem das Saccharin. Am bittersten schmeckt das Chinin, durch Substitution des Äthylkohlensäureesters im Chininmolekül entsteht das geschmacklose Euchinin.

Von den Verbb. der Elemente schmecken die der im natürlichen System in der Mitte stehenden, welche weder einen ausgesprochenen positiven, noch negativen Charakter haben, süſs. Zum Zustandekommen des süſsen Geschmackes ist auch hier wie bei den org. Verbb. die Doppelnatur maſsgebend. Auſserdem „ist es aber nötig, daſs die diese Doppelnatur, diese Harmonie bedingenden Gruppen möglichst harmonisch — sowohl in bezug auf Anzahl in den AA. als auch in bezug auf Stellung in den Aminoss. — verknüpft sind". (Arch. Anat. Phys. (HIS-ENGELMANN) Physiol. Abt. **1899**. 367—71. [9/12.* 1898.] Berlin.) SIEGFRIED.

J. Seegen, *Über einige in der Leber vorhandene, durch Säure in Zucker umwandelbare Substanzen*. Die durch 90%igen A. aus Leberextrakten gewonnene Substanz (Centr.-Bl. f. Physiol. **12**. 505; C. **98**. II. 1183) ist stickstoffhaltig, reduziert Kupferoxyd in alkal. Lsg. und wird beim Erhitzen mit SS. in reduzierenden Zucker umgewandelt. Die aus dieser Substanz gebildete Zuckermenge ist jedoch viel zu gering, um das Zuckerplus, das beim Erhitzen von Leberextrakten durch Salzsäure gegenüber der aus dem Zucker- und Glykogengehalt berechneten Menge gewonnen wird, zu erklären. Es muſs daher noch eine weitere leicht Zucker abspaltende Substanz in der Leber vorkommen. Vf. glaubt, daſs durch die Thätigkeit der Leber die Kohlehydratgruppe des Eiweiſses so gelockert wird, daſs sie durch Einw. von Salzs. in der Hitze in Zucker umgewandelt werden kann. (Centr.-Bl. f. Physiol. **13**. 115—20. 27/5. [16/5.] Wien.) SIEGFRIED.

Adolf Jolles, *Beiträge zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe*. Durch Jod wird das Bilirubin in Biliverdin übergeführt. Bei dieser Oxydation, welche durch alkoh. Jodlsg. besser als durch wss. Jodlsg., am besten durch HÜBL'sche Jodlsg. geschieht, findet keine Jodierung statt. Das entstandene Biliverdin hat dieselben Eigenschaften wie das durch Oxydation mit Luftsauerstoff oder Bleisuperoxyd in alkal. Lsg. dargestellte. Eine alkoh. Lsg. von Biliverdin giebt auf Zusatz einer ammoniakalischen

Chlorzinklsg. eine grüne Fluorescenz. Ferner wird eine Lsg. von Biliverdin in salzsäurehaltigem A. durch Zinkstaub gelb gefärbt. Vorsichtiger Zusatz von Chlorw. zur Lsg. von Biliverdin bewirkt das Auftreten eines blauen Ringes u. darüber von Schichten von violetter, roter u. gelber Farbe, während ein Überschufs von Chlorw. die Lsg. entfärbt. Das Bilirubin zeigt nicht, wie vom Vf. (PFLÜGER's Arch. **57**. 1) angegeben, einen Absorptionsstreifen zwischen D u. E, ebensowenig hat das Biliverdin in alkal. Lsg. ein charakteristisches Spektrum. Die alkoh. Lsg. oder die schwach angesäuerte alkoh. Lsg. des Biliverdins zeigt ein schwaches Absorptionsband bei D und ein etwas kräftigeres Band vor F von E aus.

Das Bilicyanin, welches durch Zusatz von HÜBL'scher Lsg. zur Lsg. von Bilirubin in Chlf. bis zur blauen Färbung entsteht, giebt folgende Rkk.: Beim Überschichten der blauen alkoh. Lsg. mit Chlorw. oder Salpeters. geht die blaue Farbe durch eine violette und purpurrote in hellgelbe über. Ein Überschufs von Chlorw. entfärbt. Die blaue Lsg. in schwefelsäurehaltigem A. geht durch Zinkstaub in eine gelbgrüne und dann in gelbe über. Ammoniakalische Chlorzinklsg. erzeugt Fluorescenz, die Lsg. erscheint im durchfallenden Lichte blau, im auffallenden violettblau. — Als Endoxydationsprod. des Bilirubins durch Jodlsg. entsteht ein gelber Farbstoff, das *Bilixanthin*, $C_{16}H_{18}N_2O_6$. Er ist l. in A. und Chlf., zum grofsen Teil l. in Ä., Amylalkohol, unl. in Schwefelkohlenstoff; in Salpeters., Salzs., Schwefels. swl., in Alkalien und Alkalicarbonaten zum grofsen Teil l. Ammoniakalische Chlorzinklsg. bewirkt keine Fluorescenz. (PFLÜGER's Arch. **72**. 446—65. Wien. Chem.-mkr. Lab. von M. u. AD. JOLLES.) SIEGFRIED.

G. **Wetzel**, *Über die Spaltungsprodukte des Conchiolins.* Das Conchiolin liefert nach KRUKENBERG (Z. Biolog. **22**.) beim Erhitzen mit SS. neben einem unbekannten, in klaren Prismen krystallisierenden Körper nur Leucin und Leucinimid und kein Tyrosin. Vf. findet als Zersetzungsprodd. des Conchiolins aus den Schalen der Miesmuschel (Mytilus galloprovincialis) aufser Leucin Glykokoll und Tyrosin und kein Leucinimid. (Centr.-Bl. f. Physiol. **13**. 113—14. 27/5. [14/5.] Breslau. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

G. **Zuelzer**, *Über Darstellung von Lecithin und anderen Myelinsubstanzen aus Gehirn- und Eigelbextrakten.* Wird das Ätherextrakt von Gehirn mit Aceton vermischt, so fällt ein von Cholesterin freier Nd. aus, während das Cholesterin in Lsg. bleibt. Der Nd. wird nach sorgfältigem Waschen mit Aceton mit Ä. aufgenommen, wobei ein Teil ungelöst bleibt, der nach seinem Verhalten und Stickstoffgehalte Protagon ist. Aus der äther. Lsg. liefs sich durch A. eine Substanz fällen, welche nach dem Trocknen nicht mehr in Ä. l. war und die Zus. C = 60,2%, H = 9,8%, N = 3,8%, P = 2,6%, O = 23,6% besitzt. — Die Darst. des Lecithins aus Eigelb geschieht am besten, wie schon R. ALTMANN gezeigt hat, durch Fällen der äther. Lsg. mit Aceton. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 255—66. 10/5. [4/4.] Frankfurt a/M. Lab. von BLUM.) SIEGFRIED.

E. **Zunz**, *Die fraktionierte Abscheidung der peptischen Verdauungsprodukte mittels Zinksulfat.* Vf. wollte prüfen, ob durch Zinksulfat, das nach BÖMER (Zeitschrift für analytische Chemie **34**. 562; C. **96**. I. 137) die Albumosen ebensogut wie Ammoniumsulfat aussalzt, die verschiedenen Albumosen analog der Trennung durch Ammoniumsulfat nach PICK (Zeitschr. physiol. Ch. **24**. 246; C. **98**. I. 343) zu isolieren sind. Vf. ermittelt für WITTE's Pepton und für die peptischen Verdauungsprodd. des krystallinischen Eier- und Serumalbumins, des Serumglobulins und des Caseïns die Fällungsgrenzen bei Anwendung angesäuerter Zinksulfatlsg., betreffs deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden mufs, und findet, dafs durch fraktionierte Fällung mit Zinksulfat ebenso wie durch die mit Ammoniumsulfat eine Differenzierung der einzelnen Verdauungsprodd. möglich ist, u. dafs die durch Zink-

sulfat erhaltenen Fraktionen denen durch Ammonsulfat gewonnenen entsprechen. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 219—49. 10/5. [28/3.] Straſsburg. Physiol.-chem. Institut.)
SIEGFRIED.

Fr. N. Schulz u. **O. Falk**, *Phosphorsäureausscheidung nach Kastration.* CURATULO und TARULLI (Centr.-Bl. f. Physiol. **9**. 149) haben bei Hündinnen eine wesentliche Abnahme der Phosphorsäureausscheidung nach der Kastration beobachtet und sie aus einer Phosphorretention infolge der Kastration erklärt. Die Versuche der Verfasser an Hündinnen zeigen, daſs die Phosphorsäureausscheidung nach der Kastration nicht geringer, als in der Vorperiode ist, lassen also die Annahme einer Phosphorretention infolge der Kastration nicht zu. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 250—54. 10/5. [2/4.] Jena. Chem. Abtlg. d. physiol. Inst.)
SIEGFRIED.

V. Harlay, *Über zwei neue Reaktionen, welche die peptischen und pankreatischen Verdauungsprodukte zu unterscheiden gestatten.* Die Mitteilung enthält eine Schilderung der Verss., über welche bereits C. **99**. I. 850 u. 1216) referiert worden ist. Man kann die Wirkung der Tyrosinase aus Russula delica auf die peptischen Verdauungsprodd. noch dadurch empfindlicher gestalten, daſs man die grün gewordene Fl. mit einem Alkali. z. B. Ammoniak, behandelt; man erhält dann eine lebhaftrote Färbung. S. stellt die grüne Färbung wieder her. Die braunschwarz gewordene Fl., welche man bei „pankreatischen Peptonen" erzielt, zeigt diesen Farbenwechsel nicht. Dieser Farbenumschlag läſst sich auch wahrnehmen in einer Fl., welche die Prodd. der peptischen und pankreatischen Verdauung enthält.

Ein anderes Unterscheidungsmittel hierfür ist das Bromw. Fügt man zu der pankreatischen Verdauungsfl. von Fibrin oder Albumin einige Tropfen gesättigten Bromw. hinzu, so entsteht ein gelbroter Nd., welcher sich beim Umrühren der Fl. wieder l., u. diese erscheint dann rot gefärbt. Je nach der Menge der Verdauungsfl. u. der Menge Bromw. kann man dauernde Trübungen erhalten mit mehr oder minder stark rotvioletter Färbung der Fl. Verd. Salzs. (1%) verhindert die Rk. nicht, wohl aber ein groſser Überschuſs davon. In den peptisch verdauten Eiweiſslsgg. zeigt sich die Rotfärbung nicht, selbst wenn man die S. durch $CaCO_3$ neutralisiert hat. Die saure Lsg. wird nicht einmal gelb gefärbt, es entsteht aber ein gelblicher Nd., der lange Zeit hindurch seine Farbe nicht ändert. Die Rotfärbung der pankreatischen Peptonlsg. durch Bromw. ist nicht auf die Ggw. des Tyrosins zurückzubeziehen (Tryptophanreaktion). (J. Pharm. Chim. [6] **9**. 468—70. 15/5.)
PROSKAUER.

Ernst Weinland, *Beiträge zur Frage nach dem Verhalten des Milchzuckers im Körper, besonders im Darm.* Im Dünndarm des neugeborenen Kindes und der saugenden Säugetiere findet sich eine Laktase, ein Milchzucker spaltendes Enzym. Diese Laktase findet sich auch im Darme des erwachsenen Hundes, Schweines und Pferdes, nicht in dem des erwachsenen Rindes, Schafes, Kaninchens und Huhnes. Beim erwachsenen Kaninchen war durch Milchzuckerfütterung keine Glykogenanhäufung in der Leber zu erzielen. Es findet hier keine Spaltung des Milchzuckers in Monosen statt, sondern eine bakterielle Zers. Ebenso wurde der Milchzucker in Darmschlingen beim Kaninchen nur schwer resorbiert. Der respiratorische Quotient stieg durch Milchzuckerfütterung beim erwachsenen Kaninchen wesentlich über 1 infolge der bakteriellen Zers. des Milchzuckers im Darm. — Im Magen ist diese Zers. wegen der Ggw. freier Salzs. nur sehr gering. (Z. Biolog. **38**. 16—62. München. Physiol. Inst.)
SIEGFRIED.

J. Weiss, *Weitere Beiträge zur Erforschung der Bedingungen der Harnsäurebildung.* Nachdem Vf. in einer früheren Unters. (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 393; C. **98**. II. 725) die Einw. verschiedener Stoffe auf die Verminderung der Harnsäureausscheidung studiert hat, hat er sich jetzt der Frage, durch welche Stoffe eine Vermehrung

per Harns. erzielt wird, gewidmet. Krotonöl, welches einen Reiz auf die Darmschleimhaut und dadurch eine vermehrte Leukocytenansammlung bewirkt, vermehrte die Harns. nicht, ebensowenig Glykokoll u. Harns. selbst. Hingegen war die Harns. vermehrt nach Gaben von Thymus und Pankreas. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 216 bis 218. 10/5. [26/3.] Basel. Lab. v. BUNGE.) SIEGFRIED.

E. Pflüger, *Kann bei vollkommener Entziehung der Nahrung der Glykogengehalt im Tierkörper zunehmen?* Aus den Versuchsergebnissen von KÜLZ (Festschrift zu Ehren CARL LUDWIG's, Leipzig **1891**) berechnet Vf., dafs die Nahrungsentziehung bei Hühnern in den ersten drei Tagen eine Abnahme des Leber- u. Muskelglykogens, später eine Zunahme desselben bewirkt. Da hieraus eine Neubildung von Glykogen aus den Körperbestandteilen der Tiere geschlossen werden mufste, hat Vf. eigene Verss. über den Glykogengehalt hungernder Tiere angestellt. Diese ergaben jedoch, dafs das Glykogen im Körper des hungernden Tieres fortwährend abnimmt. Dasselbe Resultat hat übrigens KÜLZ in einer an Tauben angestellten Versuchsreihe erhalten. — Da im Hunger der Glykogengehalt sowohl in der Leber, als in den Muskeln stetig abnimmt, hat die Ansicht CARL VOIT's, dafs bei Nahrungsentziehung Glykogen durch Abspaltung aus Fett oder Eiweifs entstehe, keine Berechtigung. (PFLÜGER's Arch. **76**. 1—20. 29/5. Bonn. Physiolog. Lab. d. Univ.) SIEGFRIED.

F. W. Mott und **W. D. Halliburton,** *Über die physiologische Wirkung von Cholin und Neurin.* Vff. wandten vom Cholin Gaben von 1—10 ccm einer 0,2%ig. Lsg. der freien Base oder seines Chlorides an, und zwar intravenös. Sie beobachteten dabei den Blutdruck u. die Einw. auf das Herz. Die nach der Injektion auftretenden physiologischen Erscheinungen werden genau beschrieben. Erwähnenswert ist, dafs sich das Cholin im Urin niemals wieder finden liefs. Vom Neurin wurden 1 bis 5 ccm einer 0,1%ig. Lsg. intravenös angewandt. Seine Wrkg. auf das Herz trat bedeutend stärker hervor als beim Cholin; ebenso äufserte es eine intensive Wirkung auf das Zentralnervensystem. Die Respiration wurde stark beeinflufst, was beim Cholin nicht der Fall war. (Proc. Royal Soc. London **65**. 91—94. [20/4].) PROSKAUER.

Dioscoride Vitali, *Einige neue Untersuchungen betreffend den Übergang von durch Inhalation gereichtem Chloroform in den Urin.* Schon früher einmal (Boll. Chim. Farm. **33**. 385; C. **94**. I. 58) hat sich Vf. mit der Frage beschäftigt, ob eingeatmetes Chlf. unverändert in den Urin übergeht oder aber Zerss. erleidet. Neuere Verss. ergaben, dafs nach der Chloroformnarkose sich nicht gröfsere Mengen organisch gebundenen Chlors im Urin nachweisen liefsen, als vorher, und benutzte Vf. dabei das früher von ihm angegebene Verf. (Boll. Chim. Farm. **36**. 289; C. **97**. II. 44). Es ist daher anzunehmen, dafs die Hauptmenge des inhalierten Chlfs. aufser Spuren, die durch die Lungen, resp. die Haut unzers. ausgeatmet werden, sich zers., u. zwar wohl in der von DESGREZ u. NICLOUX (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 758; C. **98**. I. 898) angegebenen Weise in CO, H_2O und Alkalichlorid. (Boll. Chim. Farm. **38**. 249—52 April [März]. Bologna.) ROTH.

Edmund Fabian, *Über das Verhalten des salzsauren Glykosamins im Tierkörper.* Die Verss. an Kaninchen zeigen, dafs das Glykosamin kein Glykogenbildner ist. Dies steht mit der Thatsache im Einklang, dafs diejenigen Kohlehydrate, welche Glykogen bilden, vergärbar sind. Nach Verfütterung gröfserer Dosen Glykosamins wurde dieses zum Teil im Harne unverändert ausgeschieden. Hingegen wurden selbst kleine Mengen fast vollständig ausgeschieden, wenn sie subkutan injiziert waren. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 167—77. 10/5. [15/3.] Königsberg i. Pr. Lab. f. med. Chem. u. Pharmakologie.) SIEGFRIED.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

M. v. Brunn, *Formaldehyddesinfektion durch Verdampfung verdünnten Formalins (Breslauer Methode).* Vf. zeigt, daſs sich aus verd. Formaldehydlsg. durch Verdampfen Formaldehyddämpfe entwickeln lassen, ohne daſs Polymerisierung eintritt. Die Ausbeute an Formaldehyd hierbei ist relativ um so gröſser, je verdünnter die Ausgangslsg. war. Der gröſste Teil der in einem Zimmer enthaltenen Formalindämpfe kondensiert sich binnen kurzer Zeit an den kalten Flächen des Zimmers und der darin befindlichen Gegenstände. Hier wirkt das Formaldehyd nicht als Gas, sondern als Lösung. Die desinfektorische Wirksamkeit der Breslauer Methode (**99**. I. 441) ist eine mindestens ebenso gute, wie die der bisher probierten, auf Erzeugung von Formaldehyd beruhenden Methoden; sie ist den übrigen Formaldehydverff. durch ihre Einfachheit und Billigkeit überlegen und durch die Möglichkeit, sowohl mit geringerem Formalinverbrauch in 7 Stdn., als auch mit gröſserer Formalinmenge in $3^1/_2$ Stdn. die Desinfektion zu bewirken. (Z. Hyg. **30**. 201—30. Hyg. Inst. Breslau.) Prosk.

Jas. Lewis Howe u. **J. L. Morrison**, *Die Einwirkung eines harten Wassers auf gewisse Metalle.* Vff. haben das Leitungswasser der Stadt Lexington, das in 100 l 7,3 CaO, 4,065 MgO, 0,2057 FeO, 0,3608 Na_2O, 30,196 CO_2, 0,2127 SO_3, 0,730 SiO_2, und Spuren von Cl enthielt und völlig kalifrei war, auf seine Einw. auf verschiedene Metalle untersucht, da die Arbeiter über rasche Zerstörung der Messingarmaturen klagten. Zu dem Zweck wurde Messingdraht, Zink-, Kupfer-, Blei-, Eisen- u. Aluminiumblech mit dem Leitungw. einerseits unter Luftabschluſs in verschlossenen Flaschen, andererseits unter Luftzutritt in offenen Krügen 4 Monate in Berührung gelassen u. die gleichen Verss. zum Vergleich mit dest. W. angestellt. Aus der Unters. ergiebt sich, daſs ein solches W. auf Zink bedeutend intensiver einwirkt als dest. W., u. daſs es, wie es scheint, das Zink aus dem Messing herauszulösen vermag, da es letzteres stark korrodiert. Verzinkte Eisenröhren sind zur Leitung demnach nicht zu verwenden. Die Härte eines solchen W.'s verhindert nicht seine Einw. auf Blei, es löst unter Luftabschluſs noch mehr wie halbsoviel von diesem Metall als dest. W. Auf Fe wirkt es unter Luftabschluſs verhältnismäſsig wenig ein. Al ist vollkommen widerstandsfähig gegen ein derartiges W.; das Gleiche gilt übrigens auch von Nickel. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 422—25. Mai. Lexington, Va. Washington and Lee Univ.) Düsterbehn.

A. Juckenack u. **R. Sendtner**, *Über eine Räucherfarbe für Wurstwaren.* Eine jetzt schon vielfach bei Roh- wie bei Kochwurstwaren angewandte rote Farbe erteilt den in ihrer wss. Lsg. gekochten oder eingelegten Würsten eine schöne gleichmäſsige, aber rein äuſserlich dem Wurstdarme anhaftende rötlich-braune Farbe. Ein zu hoher Farbzusatz bewirkt eine orangefarbige lackähnliche Färbung. Der Farbstoff ist *Orange II*, das Na-Salz des Sulfanilsäureazonaphtols ist ll. in W., unlösl. in A. und PAe. Die wss. Lsg. giebt mit HCl einen braungelben Nd. Mit NaOH entsteht dunkelbraune Lsg., mit konz. Schwefels. fuchsinrote Lsg. auf Wasserzusatz braungelber Nd. Wolle wird in s. wss. Lsg. orange gefärbt. Die Farbe erwies durch einen Tiervers. durchaus unschädlich. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **2**. 417—18. Mai. Kgl. Unters.-Anstalt für Nahrungs- u. Genuſsmittel in München.) Woy.

J. J. L. van Rijn, *Untersuchungen über die wechselnde Zusammensetzung der Butter.* Vf. hat in den Monaten September—Dezember regelmäſsig an 24 Stellen in verschiedenen Teilen der Niederlande wöchentlich eine Butterprobe in Ggw. eines besonders dazu angestellten Beamten ausbuttern lassen. Das so erhaltene Material beweist, daſs die Zus. der Butter in gröſseren Grenzen schwankt, als allgemein an-

genommen wird. Die Sättigungszahl der flüchtigen Fettss. ging von 17—32, von den etwa 700 Proben lag die Hälfte bei 23—26, auch die Zahlen 20—21 u. 22 wurden oft erhalten. Da die Hälfte der Proben aus Mischmilch von 500—1000 Kühen gebuttert worden waren, sind individuelle Einflüsse ausgeschlossen.

Sehr interessant ist das Ergebnis, daſs zwar zweifellos mit der fortschreitenden Laktationsperiode ein Zurückgehen der flüchtigen Fettss. parallel geht, daſs aber die Überführung der Kühe von der Wiese in den Stall mit einem schnellen und erheblichem Ansteigen der flüchtigen Fettss. verbunden ist. Es scheint hierbei nicht die Änderung der Fütterung, sondern an erster Stelle der Einfluſs von Stallwärme und Stallpflege, u. daſs die Kühe der herbstlich rauhen Witterung entzogen werden, von Bedeutung zu sein. (Chem.-Ztg. **23**. 453—54. 31/5. Labor. der Rijkslandbouwproefstation zu Mastricht.) Woy.

Nicolas Georgiadès, *Chemische Studie über das „Laben"*. Das Laben wird aus Milch, die mittels eines spezifischen Fermentes koaguliert worden ist, hergestellt. Das nicht getrocknete Prod. setzt sich aus einem Koagulum u. aus einem Serum zusammen; es dient in Syrien als Nahrungsmittel. Zu seiner Bereitung verwendet man entweder Kuh- oder Stutenmilch. Am 1. Tage der Gärung wird die Milch sauer, koaguliert, und die Laktose geht in CO_2, Essigs. u. Milchs. über. Am Ende des 2. Tages findet man schon 0,84 Essigs. u. 13,74 g Milchs. im L. Diese Mengen vermehren sich noch am 3. Tage, von da ab beginnt die Buttersäuregärung, und das Laben hört auf, genieſsbar zu werden. Vf. fand in dem Präparat geringe Mengen A. u. Glycerin. Die Gärung ist durch zwei Stäbchen aërober Art hervorgerufen, welche Vf. bisher nur auf Kartoffel züchten konnte, so daſs er sie für nicht identisch mit den bisher bekannten Milchsäurebacillen hält. — Das Laben unterscheidet sich durch sein Aussehen und seine Konsistenz vom Kefir. Vf. glaubt, daſs das spezifische Ferment des Laben mit dem Luftstaub in die Milch gelangt. (J. Pharm. Chim. [6] **9**. 519—21. 1/6. Beiruth.) Proskauer.

E. Koch, *Über Mutase*. Die Mutase, ein eiweiſsreiches Nährpräparat der chem. Fabriken vorm. Weiler-ter Meer in Ürdingen ist vegetabilischen Ursprungs. Sie wird aus Nährpflanzen (Gemüsen und Leguminosen) gewonnen. Die Darst. erfolgt ohne chemische Verarbeitung des Rohstoffs; die Cellulose u. Stärke werden bis auf Spuren ausgeschieden. — Die Mutase ist ein gelbliches, würzig riechendes, ziemlich indifferent schmeckendes Pulver, schwach hygroskopisch, in k. W. teilweise l. u. hält sich beim Aufbewahren monatelang. Ihre Zus. ist folgende:

W.	Eiweiſs	In Ä. l. Stoffe	N-freie Extraktivstoffe	Salze	P_2O_5	CaO	Fe_2O_3
9,58%	58,27%	0,62%	9,65%	9,65%	2,49%	0,81%	0,36%

Von den Eiweiſsstoffen ist ca. die Hälfte in k. W. l., vom l. Eiweiſs wird ein kleiner Teil durch die Hitze koaguliert, der gröſsere Teil bleibt gel. und giebt Albumoserkk. Vf. hat Ausnutzungsverss. mit der Mutase angestellt, wobei von den N-Substanzen im Mittel 80% resorbiert wurden. Weitere Verss. sind im Gange. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **20**. 601—4. 10/6. Städt. Krankenhaus Frankfurt a/M. Abtlg. d. Prof. v. Noorden.) Proskauer.

Medizinische Chemie.

Adolf Magnus-Levy, *Die Oxybuttersäure und ihre Beziehungen zum Coma diabeticum*. Die Oxybutters. findet sich bei allen schweren Fällen im diabetischen Harne bis zu 0,5—1%. Auſser im Coma werden bis zu 20 und 30 g täglich ausgeschieden. Zur quantitativen Bestimmung der Oxybutters. ist die Ermittelung sämtlicher Basen und SS. des Harnes erforderlich. Aus dem Basenüberschusse wird

die Menge der Oxybutters. berechnet. Da zur Neutralisation der Oxybutters. nur in geringem Maſse dem Körper Akali entzogen wird, geschieht die Neutralisation in erster Linie durch Ammoniak. Beim Coma finden sich bis zu 160 g Oxybutters. im Tagesharne, und zwar nur, wenn durch reichliche Zufuhr von Natriumbicarbonat für einen Alkalireichtum im Körper gesorgt wird. So stieg die tägliche Menge der Oxybutters. auch ohne Coma bei Zufuhr von 40 g Natriumbicarbonat auf 60 g. Bei tödlich endenden Fällen von Coma enthält der Harn nur mäſsige Mengen Oxybutters., hingegen im Körper 100—200 g. Deshalb ist wahrscheinlich das echte Coma diabeticum stets eine Säurevergiftung. Möglicherweise wird diese Säurebildung, die die eigentliche toxische Ursache ist, durch Toxine hervorgerufen. Die vermehrte B. der S. bewirkt eine Herabsetzung der Blutalkalescenz, sowohl durch Alkalientziehung als durch Bindung der S. an Eiweiſs, wodurch dessen Säurekapazität herabgesetzt wird. Die Menge der gebildeten Oxybutters. ist zu groſs, als daſs diese aus Eiweiſs entstehen könnte. Es findet überhaupt im Coma in der Regel kein erhöhter Eiweiſszerfall statt.

Da bei genügender Ggw. von Alkali die Oxybutters. ausgeschwemmt wird, anderenfalls im Köper zum Teil bleibt und giftig wirkt, empfiehlt sich bei schweren Fällen von Diabetes auch ohne Coma die Verabreichung groſser Dosen Natriumbicarbonats (bis 40 g), beim Coma aber von Dosen von Hunderten von g. — Auch ohne Diabetes findet sich in Acetonharnen Oxybutters. bis zu 7 g täglich. (Arch. exp. Pathol. und Pharmak. **42**. 149—237. 16/5. Straſsburg. Medizinische Klinik.) Siegfried.

Hans Meyer, *Zur Theorie der Alkoholnarkose. Erste Mitteilung. Welche Eigenschaft der Anästhetica bedingt ihre narkotische Wirkung?* Nach Dubois (Comptes rend. Soc. Biol. **1884**. 583) sieht man als Ursache der anästhesierenden Wirkung von Chlf., Ä. etc. die Verdrängung von W. aus dem Gewebsprotoplasma durch die anästhesierenden Stoffe an. Dadurch werden gewisse, für die gesunde Funktion des Protoplasmas wichtige Stoffaggregate (Lecithine etc.) aus ihrem normalen Mischungs- und Lösungsverhältnis zu den übrigen Zellbestandteilen (W., Salze, Eiweiſs etc.) herausgelöst. Beruht die narkotische Wirkung des Chlf. etc. auf seiner Fettlöslichkeit, so lassen sich für die Theorie der narkotischen Wirkung der Anästhetica folgende Thesen aufstellen: 1. Alle chemisch zunächst indifferenten Stoffe, die für Fett und fettähnliche Körper l. sind, müssen auf lebendes Protoplasma, sofern sie darin sich verbreiten können, narkotisch wirken. — 2. Die Wirkung wird an denjenigen Zellen am ersten u. stärksten hervortreten müssen, in deren chemischem Bau jene fettähnlichen Stoffe vorwalten und wohl besonders wesentliche Träger der Zellfunktion sind: in erster Linie also an den Nervenzellen. — 3. Die verhältnismäſsige Wirkungsstärke solcher Narkotica muſs abhängig sein von ihrer mechanischen Affinität zu fettähnlichen Stoffen einerseits, zu den übrigen Körperbestandteilen, d. i. hauptsächlich W., andererseits; mithin von dem Teilungskoeffizienten, der ihre Verteilung in einem Gemische von W. und fettähnlichen Substanzen bestimmt.

Bezüglich der ersten These ist zu berücksichtigen, daſs alle flüchtigen Substanzen und die in wenigstens geringem Grade in W. und Salzlsgg. l. nicht flüchtigen Substanzen vom Protoplasma resorbiert werden, während z. B. nicht flüchtige Paraffine auch nach subkutaner Injektion von den Zellen nicht aufgenommen werden. Ferner kommt in Betracht, daſs manche Stoffe im tierischen Körper eine Umwandlung erfahren, und daſs von dieser die Wirkung der Narkotica ebenfalls abhängig sein muſs. Die Anschauung der ersten These wird durch die Thatsache gestützt, daſs die Acetine, Glycerinäther und Säureamide narkotische Wirkung besitzen, welche ihre Spaltungsprodd. nicht haben. Deshalb müssen diese indifferenten und intakten Stoffe wegen ihrer physikalischen Eigenschaften wirksam sein. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **42**. 109—18. 16/5. Marburg. Pharmakol. Institut.) Siegfried.

Fritz Baum, *Zur Theorie der Alkoholnarkose. Zweite Mitteilung. Ein physikalisch-chemischer Beitrag zur Theorie der Narkotica* (vgl. obiges Referat). Zur Prüfung der Richtigkeit des dritten von HANS MEYER aufgestellten Satzes wurde der Teilungskoeffizient narkotisch wirkender Stoffe bestimmt und mit dem Grade ihrer Wirkung verglichen. Thatsächlich ergab sich, daſs der Teilungskoeffizient $\frac{Cf}{Cw}$, d. h. das Verhältnis der Konzentration in Fett (Olivenöl) zur Konzentration in W., bei Trional, Tetronal, Butylchloralhydrat, Sulfonal, Bromalhydrat, Triacetin, Diacetin, Chloralhydrat, Äthylurethan, Monacetin, Methylurethan dem Grade der narkotischen Wirkung parallel geht. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **42**. 119—37. 16/5. Marburg. Pharmakol. Institut.) SIEGFRIED.

J. L. W. Thudichum, *Über den chemischen Prozefs der Gallensteinkrankheit beim Menschen und in Tieren.* Vf. ist es nie gelungen, Bilirubin aus frischer Menschen- oder Ochsengalle auszuziehen, deshalb glaubt Vf. nicht, daſs das Bilirubin in der normalen Galle vorgebildet ist. Vf. bekämpft die Schrift über „Cholelithiasis" von B. NAUNYN, indem er z. B. ausführt, daſs, wenn, wie NAUNYN behauptet, das Cholesterin der menschlichen Gallensteine aus den Schleimdrüsen der Gallengänge herrühre, könnten Gallensteine, welche kein Cholesterin enthalten, nicht aus derselben Quelle kommen. So seien die Gallensteine des Ochsens und Schweins stets frei von Cholesterin. Dieselben enthielten keine normalen Bestandteile der Galle, sondern nur Zersetzungsprodd. derselben. Vf. hält seine Ansicht, daſs die B. von Gallensteinen in den meisten Fällen als nächster Ursache eine Zers. von Galle in einfachere Bestandteile zuzuschreiben sei, aufrecht. (VIRCHOW's Arch. **156**. 384—94. London.) SIEGFRIED.

Agrikulturchemie.

Walther Maxwell, *Bestimmungen von Kalk, Kali u. Phosphorsäure im Hawaii-Boden, die wahrscheinlich für die unmittelbare Ernte verwendbar sind.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 415—17. — C. **99**. I. 1136.) DÜSTERBEHN.

G. Paris, *Über einen bei Cagliari (Sardinien) neu aufgefundenen Fledermausguano.* (Vgl. Staz. sperim. agrar. ital. **30**. 132; Chem. Rundsch. **1897**. 41; C. **97**. I. 509.) Nach einer kurzen Einleitung über das V. von Fledermausguano in den verschiedenen Ländern und über die Zus. desselben, speziell des italienischen, macht Vf. genauere Angaben über einen neu aufgefundenen Fledermausguano in dem daran so reichen Sardinien. Nach der Analyse enthält derselbe:

Feuchtigkeit	13,85 %	CaO	1,72 %
Organische Substanz	58,78 „	MgO	0,48 „
Ammoniak	1,32 „	K_2O	1,77 „
Salpetersäure	0,75 „	Na_2O	3,10 „
Harnsäure	0,63 „	SO_3	2,28 „
Organische Phosphorsäure	0,50 „	SiO_2, l. in HCl (D. 1,11)	1,17 „
Citratlösliche Phosphorsäure	4,20 „	SiO_2, unl. in HCl (D. 1,11)	3,65 „
Unlösliche Phosphorsäure	0,66 „	Cl an Stelle von O	0,06 „
Fe_2O_3 und Al_2O_3	5,20 „	CO_2	1,80 „

Vf. beschreibt eingehender die von ihm bei der Bestimmung des N u. der P_2O_5 benutzten Methoden, insbesondere das STUTZER-KARLOWA'sche Verf. zur Bestimmung der Harns. im Guano (Chem.-Ztg. **20**. 721; C. **96**. II. 812), das sich auch im vorliegenden Falle bewährte. — Nach seiner Zus. gehört der neue Guano von Cagliari zu den besten bisher untersuchten Guanosorten. (Staz. sperim. agrar. ital. **32**. 176 bis 185. 24/5. Portici. Agrikulturchem. Lab.) ROTH.

Th. Pfeiffer, E. Franke, O. Lemmermann u. H. Schillbach, *Die Wirkung des organischen Stickstoffs, speziell des Stallmiststickstoffs bei der Düngung.* Vff. kommen auf Grund ihrer Verss. zu folgenden Resultaten: Hornmehl, Blutmehl und Stallmist haben bei dreijährigen Verss. in Vegetationsgefäfsen eine weit bessere Stickstoffwirkung erzielt, als Wagner früher bei gleichartigen Verss. fand. Der Wirkungswert (Salpeter = 100 gesetzt) war

beim N in Form von:	bei Pfeiffer		bei Wagner
Hornmehl	83—84		63
Blutmehl	85		69
Stallmist I	46		
„ II	56	49	32
„ III	45		

Die Nachwirkung der genannten Düngemittel ist eine recht bedeutende, welcher Umstand bei der vorliegenden Versuchsanordnung in stärkerer und daher richtigerer Weise zum Ausdruck kommen mufste. Die verschiedene Beschaffenheit der Versuchsböden kann zur Entstehung der erwähnten Unterschiede ebenfalls beigetragen haben. Zwei Versuchsreihen auf Freilandparzellen mit Stallmist I, der in Vegetationsgefäßen im Laufe von drei Jahren den Wirkungswert 46 ergab, führten im gleichen Zeitraum zu den Wirkungswerten 92, resp. 93.

Eine verstärkte Durchlüftung des Bodens bewirkt in Vegetationsgefäfsen eine bessere Ausnutzung des Stallmiststickstoffs. Auf Freilandparzellen mufs die Durchlüftung des Bodens, namentlich infolge der besseren Wasserzirkulation und des gelegentlich eintretenden stärkeren Austrocknens der oberen Bodenschichten eine kräftigere sein, als in Vegetationsgefäfsen. Die Stallmistzersetzung schreitet daher schneller vorwärts, womit eine höhere Ausnutzung des N verbunden ist.

Die Nachwirkung des Stallmistes hat sich auf den mit leichtem Sandboden beschickten Parzellen nur noch bei der Zwischenfrucht (Senf) des zweiten Jahres, aber nicht mehr im dritten Jahre gezeigt, während beispielsweise auf dem schweren Boden der Versuchsstation Rothamsted die Nachwirkung des Stallmiststickstoffs noch nach 23 Jahren deutlich zu beobachten ist. Diese Unterschiede sind sicherlich gleichfalls auf eine durch stärkere oder schwächere Durchlüftung bewirkte raschere oder langsamere Zers. des Stallmistes zurückzuführen. Die von Vff. gefundenen Ergebnisse lassen sich deshalb durchaus nicht verallgemeinern.

Da der Stallmiststickstoff auf den Parzellen fast gleich gut ausgenutzt worden ist, wie der Nitratstickstoff, so kann die Stallmistdüngung, trotzdem sie in dem einen Falle 600 Doppelzentner pro Hektar betragen hat, unmöglich zu Denitrifikationsvorgängen in erheblichem Grade Veranlassung gegeben haben. In den mit Stallmist gedüngten Vegetationsgefäfsen sind möglicherweise infolge mangelhafter Durchlüftung gröfsere Mengen elementaren Stickstoffs entwichen. (Landw. Ver.-Stat. 51. 249 bis 310. Jena. Landw. Vers.-Stat. u. agrikult.-chem. Lab. d. Univ.) Haefcke.

Frank, *Die bisher erzielten Ergebnisse der Nitraginimpfung.* Vf. giebt kurz ein Resümé der auf Veranlassung des Preufs. Landwirtschafts-Ministeriums in den Jahren 1896 u. 1897 mit Nitragin angestellten Verss. Von den 12 Versuchsanstellern erhielten nur 4 bei einigen der von ihnen gemachten Verss. durch Impfung mit Nitragin einen wenn auch mäfsigen, so doch unzeifelhaften Erfolg, der sich in einer Erhöhung des Erntegewichtes gegenüber der nicht geimpften Kultur aussprach. Eine Impfung mit Nitragin wird nur da Erfolg erwarten lassen, wo Leguminosenbakterien noch nicht oder in ungenügender Menge im Ackerboden vorhanden sind, also namentlich auf solchen Böden, die erst neu in Kultur genommen werden u. namentlich da, wo weder wild wachsend noch kultiviert bisher Leguminosen gestanden haben. Doch

auch auf diesen Böden hat sich die Nitraginimpfung ohne Wirkung gezeigt, während die Naturimpfung, d. h. die Düngung des Feldes mit Impferden von solchen Böden, welche sich bereits in Leguminosenkultur befinden, stets guten Erfolg ergab. Vf. ist der Ansicht, daſs das ungewohnte Medium, in welchem die Bakterien des Nitragins zur Vermehrung gebracht worden sind, die Ursache des Miſserfolges ist. Das natürliche Medium, in welchem diese Bakterien leben, sind der Ackerboden und die lebende Pflanzenzelle, während die Gelatine des Nitragins eine Substanz ist, welche von jenen Medien sehr abweicht. Es ist die Aufgabe der Technik, Substanzen oder Zusammensetzungen zu finden, welche den natürlichen Ernährungsmedien der Leguminosenbakterien verwandter sind, damit ihnen in ihrer Wirkungskraft auf die Leguminosenpflanze nichts verloren geht. (Landw. Ver.-Stat. 51. 441—45. Berlin.) Haefcke.

F. Nobbe u. L. Hiltner, *Wie läſst sich die Wirkung des Nitragins erhöhen?* Vff. führen die von Frank mitgeteilten Miſserfolge (vgl. vorstehendes Ref.) darauf zurück, daſs vielfach die gegebenen Vorschriften nicht befolgt sind (oder völlig ungeeignete Versuchsböden gewählt wurden. Im Jahre 1898 sollen auſserdem von den gleichen Versuchsanstellern schon bessere Resultate erzielt sein. Die Wichtigkeit der von Frank betonten vollen Virulenz, bezw. die Möglichkeit, daſs diese durch Züchtung der Knöllchenbakterien auf Gelatine beeinträchtigt werden kann, wird von Vff. zugegeben. Sie haben selbst bereits vor Jahren dahingehende Beobachtungen gemacht. Durch verschiedene vorjährige Beobachtungen ist es Vff. zur Gewiſsheit geworden, daſs die Knöllchenbakterien bei der Kultur auf künstlichen Nährböden, auf welchen sie zwar vorzüglich gedeihen, doch eine Abschwächung ihrer Virulenz erfahren, sofern ganz bestimmte spezifische Stoffe in diesen Nährböden fehlen. Man hat bisher in Höchst, von einigen Ausnahmefällen abgesehen, der Einfachheit halber für die Kultur sämtlicher Bakterienformen immer dieselbe Gelatine benutzt. Es ist aber nach den Verss. der Vff. sehr wohl möglich, die Virulenz der Knöllchenbakterien nach Belieben abzuschwächen oder zu erhöhen, wie durch fortgesetzte, künstliche Ernährung von Erbsenbakterien auf Erbsengelatine nachgewiesen ist. Gegen die Verwendung roher Impferde, deren Erfolge Vff. nie in Abrede gestellt haben, spricht die Möglichkeit der Übertragung von Unkrautsamen, Nematoden u. Erregern der Bodenmüdigkeit. Neben der Echtheit und Virulenz der Bakterien kommt die Menge derselben in Betracht, welche für eine bestimmte Flächeneinheit Verwendung finden soll. Für die Impfung von Ackerflächen muſs natürlich die Menge der Bakterien mindestens so groſs sein, daſs an alle Wurzeln der zu impfenden Pflanzen solche gelangen können. Diese Möglichkeit wird aber noch weit mehr davon abhängen, ob es gelingt, die Bakterienkultur gleichmäſsig auf einer gröſseren Ackerfläche zu verteilen. Hinsichtlich der praktischen Anwendung des Impfstoffes wurde ursprünglich beabsichtigt, dem W., in welchem die Bakterien vor ihrer Verwendung verteilt werden, zuvor einen für diese geeigneten Nährstoff zuzufügen. Man hat jedoch aus Rücksicht auf den Kostenpunkt von der Beigabe eines solchen Mittels zu jeder Flasche Nitragin Abstand genommen. Inzwischen angestellte Verss. haben Vff. bereits davon überzeugt, daſs diese Weglassung eines Nährstoffes, der die Lebenskraft und auch die Vermehrung der Bakterien in der Zeit begünstigt, welche von der Impfung bis zur Entfaltung der Pflanzenwurzeln verstreicht, bedenklich ist. Destilliertes W. kann die Knöllchenbakterien vollständig abtöten, u. auch Brunnenwasser wird wahrscheinlich, wenn auch in geringerem Grade schädlich wirken. Gute Erfolge sind in der Praxis erzielt worden, wenn man nicht W., sondern Milch zur Herstellung der Bakterienemulsion verwendete. Vff. versprechen sich Erfolg davon, dem Wasser Wurzelextrakt von Glycyrrhizaarten (Gl. glabra, echinata etc.) zuzusetzen. Auf angesäuerter Lakritzengelatine wachsen sämtliche Formen der Knöllchenbakterien in ausgezeichneter Weise.

Der gegebenen Vorschrift, die Impfung nicht bei grellem Sonnenlicht vorzunehmen, messen Vff. nicht so viel Bedeutung bei, da die fraglichen Bakterienarten nicht empfindlicher gegen Licht sind, als andere. Wohl aber sind dieselben empfindlich gegen Austrocknung. Man wird die Methode der Impfung am besten so gestalten, daſs die Periode zwischen Impfung und Eindringen der Bakterien in die Wurzel möglichst abgekürzt wird. Dies läſst sich erreichen: 1. Bei der Samenimpfung dadurch, daſs man das feucht gehaltene Gemisch der nach Vorschrift geimpften Samen mit Erde nicht sofort zur Aussaat bringt, sondern erst nach 12—24 Stunden. Für besonders langsam keimende Samen (Serradella etc.) würde zweckmäſsig die Impfung der Mischung von Samen und Erde erst vorgenommen, nachdem erstere in der feuchten Erde bereits 2—3 Tage eingeschlagen waren. 2. Bei der Bodenimpfung ist eine solche Verkürzung zu erreichen, indem die mit den Bakterien u. etwas fein zerschnittenem Leguminosenheu vermischte Erde nicht bereits zur Zeit der Aussaat, sondern erst noch dem Auflaufen der Pflänzchen auf das Feld gestreut wird. Eine derartige Nachimpfung ist selbst nach Wochen noch von bestem Erfolge, und kann man deshalb eine Zeit mit regnerischer Witterung wählen, so daſs die Bakterien sofort nach der Impfung an die Wurzeln gelangen. (Landw. Ver.-Stat. **51.** 447—62. Tharand. Kgl. pflanzenphysiol. Vers.-Stat.) Haefcke.

P. Sjollema, *Düngungsversuche mit Kartoffeln.* Vf. teilt die Resultate seiner Jahre lang fortgesetzten Düngungsverss. mit. Dieselben ergaben, daſs der Boden des Versuchsfeldes für den Kartoffelbau viel mehr Bedürfnis hat nach einer Kali- als nach irgend welcher anderen Düngung. N und P_2O_5 konnten nur unbedeutende Ertragssteigerungen bewirken. Wurde nicht gleichzeitig K_2O verwendet, so war ihre Wirkung noch geringer. Ausschlieſsliche Verwendung von P_2O_5 oder N erhöhte den Ertrag fast gar nicht. Doch wird eine Phosphorsäure- und Stickstoffdüngung neben einer Kalidüngung, wenn auch in kleinerer Quantität oder weniger oft, nötig sein. Nicht nur weil dieselben die Erträge erhöhen, sondern auch weil eine ausschlieſsliche Kalidüngung auf die Dauer eine Erniedrigung der Erträge bewirkt. Auſserdem erhöht eine Phosphorsäuredüngung den Stärkegehalt der Kartoffeln. (J. f. Landw. **47.** 105—40. Groningen.) Haefcke.

Mineralogische und geologische Chemie.

L. Wöhler u. K. v. Kraatz-Koschlau, *Natürliche Färbungen der Mineralien.* Der Vers., die als mineralfärbend (C. **98.** II. 67) nachgewiesenen organischen Stoffe ihrer Natur nach zu deuten, wird dadurch erschwert, daſs reines Mineralmaterial kaum in hinreichender Menge zu beschaffen, die organische Substanz in allzu geringer Menge zugegen ist u. es für dieselbe an spezifischen, eindeutigen Identitätsrkk. fehlt. Es konnten nur Gruppenrkk. mikrolytisch zur Anwendung kommen. Im Zirkon von Henderson Co., N. C., wurde stickstoffhaltige, neben einer anderen durch den Geruch wahrnehmbaren, sonst aber nicht zu identifizierenden Substanz nachgewiesen; da freies Ammoniak beim einfachen Erhitzen nicht zu finden war, dürfte dasselbe erst durch Zers. komplizierter organischer Verbb. entstehen. Im Salzsäureauszug der organischen Beimengung des Rauchquarzes vom Gotthard war Chlorammonium zugegen, doch schien sich der zweifellos nachgewiesene org. Körper auf dem Wasserbade zu verflüchtigen, konnte also nicht identifiziert werden. Entgegen der Behauptung Nabl's (Chem.-Ztg. **99.** 148), daſs die Färbung des Amethysts auf Rhodaneisen beruhe, lieſs sich in demselben Schwefel überhaupt nicht nachweisen. Im Citrin und Feuerstein wurde, beiläufig bemerkt, durch den Geruch beim Erhitzen und die Entfärbung auch noch organische Substanz konstatiert. Aus der organischen Beimengung des Cölestins von Gembeck wurden drei verschiedene Platindoppelsalze, vielleicht zu

einer Reihe gehörig, erhalten. Nach diesen Resultaten liegen in den Destillaten der Mineralien Gemische von Kohlenwasserstoffen (auch ungesättigten) u. mehreren org. Basen vor, doch läfst sich zur Zeit genaueres noch nicht angeben. — Die Schwierigkeiten, anorgan. färbende Stoffe nachzuweisen, sind nicht wesentlich geringer, so dafs die Vff. schliefslich synthetisch vorgingen. Färbungen durch Chrom werden in der Glasindustrie sehr häufig vorgenommen u. liegen sicher vor beim Chromgranat, Chromspinell, Chromdiopsid, Fuchsit, Kämmerit. Neben Cr färben noch andere Elemente (Fe, Mn) beim roten Granat von Meronitz u. dem grünen Turmalin. Der Farbähnlichkeit wegen ist auf Cr-Beimengung zu schliefsen beim roten u. violetten Spinell, Rubin, Saphir, orientalischen Amethyst, grünen Zirkon, geglühten Topas von Villa rica. Im Rubinspinell ist, da reiner Spinell keine Farbe zeigt, die Färbung durch Cr-Verbb. kaum zu bezweifeln. Im Rubin und Saphir konnte zwar Cr nicht quantitativ nachgewiesen werden, doch lieferte Chromsulfat in Mischung mit Soda u. Salpeter bereits bei Ggw. von 0,006% Cr eine gefärbte Schmelze u. wurden durch Glühen von Fluorbarium u. reiner Thonerde mit $^1/_8$% Kaliumdichromat neben überwiegenden farblosen rote, blaue, gelbe und grüne Thonerdekrystalle erhalten. Aus den Farbdifferenzen kann man schliefsen, dafs das Cr in verschiedenen Oxydationsstufen färbt. Dafs letztere bislang im Laboratorium nicht erhalten wurden, bedeutet keinen Einwand, färbt doch sogar metallisches Na Steinsalz- u. Sylvinkrystalle. Thonerde durch Fe zu färben, gelang auch bei der höchsten erreichbaren Temperatur nicht. Im geglühten Topas von Villa rica ist Mn nicht nachweisbar, auch ändert derselbe seine Farbe nicht, wie es bei Mn-Beimengung der Fall sein würde, also liegt Cr-Färbung vor. Im grünen Smaragd ist das gleiche der Fall u. wurde sogar analytisch bestätigt, während die äufserst scharfen Rkk. auf Fe und Mn negative Resultate lieferten. Im Wulfenit wurde zwar in Übereinstimmung mit Groth org. Substanz gefunden, doch hielt derselbe beim Erhitzen seine Farbe und ist, zumal in manchen Vorkommnissen Cr analytisch nachgewiesen, wahrscheinlich durch dieses gefärbt. Gleiches gilt vom Vanadinit. — Färbungen durch Titan. Durch Schmelzen von Wasserglas oder Kiesels. mit Ti_2O_3 im elektrischen Ofen wurde ein tiefbraunes, durchsichtiges Glas erhalten, welches diese Farbe beim Glühen im Wasserstoffstrom nicht verlor. Da der Melanit im elektrischen Ofen ein zum Verwechseln gleiches Glas giebt, ist zu schliefsen, dafs ihn Ti_2O_3 färbt. Rutil wurde dargestellt, indem 6 g reine Titans., über frisch gefälltes u. absichtlich nicht von anhängendem Ammoniumfluorid befreites Bariumfluorid geschichtet, im Röfslerofen 16—24 Stunden erhitzt wurden. Je nach Beigabe oder Weglassen von Fe_2O_3 und V_2O_5 ergab sich hierbei folgendes: 1. Reiner Rutil ist farblos. 2. Der blau bis grünschwarze Rutil verdankt seine Farbe der teilweisen Reduktion der Titans. 3. Die rote Farbe ist beim Rutil auf bei hoher Temperatur einwirkendes Fe zurückzuführen. 4. Der V-Gehalt bewirkt bei der Rutilfärbung keine wesentliche Änderung. — Nickel tritt beim Chrysopras als dilutes Färbemittel auf, daneben findet sich in demselben W. u. organische Substanz, so dafs an eine organische Ni-Verb. zu denken ist. — Wenn Mn-Silikate beim Schmelzen violette Farbe annehmen, so scheint Mn immer in gröfseren Mengen zugegen sein zu müssen, so dafs diese Färbung, falls Mn nicht nachweisbar ist, auch nicht von diesem herrühren dürfte. — Das Eisen der Eisenoxydsilikate giebt bei ganz ähnlichen Bedingungen braune u. grüne Farbtöne neben einander (Augite und Hornblenden als Oxydsilikate). Im Baryt von Mowbray, Frizington, Cumberland, wurde $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ als dilutes gelbes Färbmittel nachgewiesen. (Tschermak's Mitt. **18**. 447—68.) Hazard.

George Steiger, *Die Wasserlöslichkeit gewisser natürlicher Silikate.* Vf. hat die Unterss. F. W. Clarke's (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 739; C. **98**. II. 1142) über diesen Gegenstand weiter fortgesetzt. Die feingepulverten Mineralien (etwa 5 g)

wurden mit 50 ccm W. in einem verschlossenen Kolben etwa einen Monat stehen gelassen, die M. dann filtriert u. das Fltrat bei Ggw. v. Methylorange mit HCl titriert.

	Substanz.	Gesamt-alkali Prozente	Alkali gelöst als Na_2O berechnet Prozente
Pectolit, Bergen Hill, N.-Y.	$Ca_2(SiO_3)_3NaH$	9,11	0,57
Muscovit	$Al_3(SiO_4)_3KH_2$	10,00	0,32
Natrolit, New-Jersey . . .	$Al_2(SiO_4)_3Na_2H_4$	15,79	0,30
Lintonit, Lake Superior . .	$Al_6(SiO_4)_6(CaNa_2)_3 \cdot 7H_2O$	5,92	0,29
Phlogopit, Edwards, N.-Y. .	$Al(SiO_4)_3Mg_3KH_2$	9,32	0,22
Laumontit	$Al_2SiO_4Si_3O_8Ca \cdot 4H_2O$	1,00	0,18
Lepidolit, Maine	$KHLiAl_3(SiO_4)_3$ / $K_3Li_3(AlF_2)_3Al(Si_3O_8)_3$	13,00	0,18
Elaeolit, Litchfield, Maine .	$Al_3(SiO_4)_3Na_3$	21,17	0,16
Heulandit, Nova Scotia . .	$Al_6(Si_3O_8)_6(CaNa_2)_3 \cdot 16H_2O$	2,00	0,13
Orthoklas	$KAlSi_3O_8$	16,00	0,11
Analcit	$NaAl(SiO_3)_2 \cdot H_2O$	14,00	0,10
Oligoklas, Bakersville, N. C.	$AlNaSi_3O_8$ / $Al_2CaSi_2O_8$	9,18	0,09
Albit	$AlNaSi_3O_8$	12,10	0,07
Wernerit, St. Lawrence, Co. New-York . . .	$Ca_4Al_6Si_6O_{25}$ / $Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$	11,09	0,07
Leucit, Vesuv, Italien . . .	$KAl(SiO_3)_2$	21,39	0,06
Stilbit, Nova Scotia . . .	$Al_2(Si_3O_8)_2(CaNa_2) \cdot 6H_2O$	1,00	0,05
Chabazit, Nova Scotia . . .	$Al_2SiO_4Si_3O_8(CaNa_2).6H_2O$	7,10	0,05

Bei einem Vergleich der Intensität der durch Phenolphtaleïn in dem Filtrat hervorgerufenen Farbe mit der Menge des gel. Alkalis stellte sich als bemerkenswertes Resultat heraus, dafs intensiv gefärbte Lsgg. nur wenig Alkali gel. enthielten u. umgekehrt. Ein Beispiel für den letzteren Fall ist der Muscovit. (Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 437—39. Mai. [9/2.] Lab. of the U. S. Geol. Survey.) Düsterb.

P. Didier, ***Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Silikate.*** **Auf die meisten Silikate wirkt H_2S bei hoher Temperatur ein und verwandelt sie in Sulfide. Die Rk. wurde bei 1400° u. bei Anwendung von sehr fein gepulv. Mineral u. eines Porzellan- oder Kohlenschiffchens studiert. Die in den Silikaten enthaltenen Metalle werden bei dieser Operation zum Tl. als Sulfide verflüchtigt, zum Tl. entstehen nichtflüchtige Sulfide, welche erst durch Mittel angegriffen werden, welche auch die Silikate zersetzen. Zum Tl. bilden sich bei der Rk. Sulfide, welche durch besondere Färbung sich auszeichnen. Die Einw. des H_2S ist stets unvollständig, die entstehenden Sulfide bedecken das Material als schützende Decke. — Eingehender beschreibt Vf. die Beobachtungen, welche bei Einw. von H_2S auf einige natürliche Silikate z. B.** ***Peridot, Cerit, Jeffersonit, Asbest*** **und** ***Lepidomelan*** **gemacht wurden. Bei den meisten Verss. wurden sonderbarerweise die B. von H_2SO_4 konstatiert. — Die bei der Rk. in Freiheit gesetzte Kiesels. bleibt frei oder bildet Silikate, welche saurer als das Ausgangsmaterial sind. Anscheinend wird ein Teil derselben reduziert u. verflüchtigt. — Unterwirft man reine SiO_2 der Einw. von H_2S, so entsteht eine vom Schwefelsilicium verschiedene Verb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 1286—88. Lab. v. Moissan.) Hesse.**

W. H. Hobbs, ***Goldschmidtit, ein neues Mineral.*** **Das untersuchte Material stammt von der Gold Dollar Mine in Arequa Gulch, dem südwestlichsten Teil des Cripple Creek Mining Distrikts, und ist eine Granitgneifsbreccie mit phonolitischem Cement, deren zahlreiche Risse durch Chalcedon ausgefüllt sind. Mit letzterem Mineral eng verwachsen sind kleine Kryställchen von säuliger bis tafeliger Form,**

vollkommener Spaltbarkeit in dieser Richtung, silberweifser Farbe, lebhaftem Metallglanz, graublauem Strich, Härte 2 und D. wahrscheinlich 8,6. Das Lötrohr ergab eine energische Tellurrk. Die Analyse lieferte die unter 1. angegebenen Werte, während unter 2. die der Formel Au_2AgTe_6 entsprechenden Zahlen folgen, welche Formel die Substanz als neues Mineral zu betrachten berechtigt.

	Te	Au	Ag
1.	59,64	31,41	8,95
2.	59,95	31,44	8,61.

Was die Stellung zu den übrigen Telluriden von Gold u. Silber anlangt, so hat der Goldschmidtit seinen Platz zwischen dem Calaverit ($Au_6Ag^5/_2Te_{11}$) u. dem Sylvanit ($AuAgTe_4$) zu erhalten. Hinsichtlich seiner krystallographischen Ausbildung gehört er zum monoklinen System mit 1,8562 : 1 : 1,2981 und ac = 89° 11′. Es liefsen sich 22 Krystallflächen nachweisen, von denen 11 auch beim Sylvanit wiederkehren und die nahe Verwandtschaft beider Mineralien darthun. (Am. J. Science, Silliman [4] **7**. 357—64. University of Wisconsin.) Hazard.

F. W. Clarke u. **N. H. Darton**, *Wasserreicher Glimmer von New-Jersey.* Der Glimmer fand sich an den Wandungen von ziemlich stark zersetzten, Diabas durchziehenden Calcitadern, ist bronzefarben bis schwach grünlich, weich, dünnblätterig. Eine Krystallform läfst sich nicht erkennen, die wenig ausgesprochenen optischen Eigentümlichkeiten lassen auf einen Biotit schliefsen. Vor dem Lötrohr schmilzt er nicht schwer zu einer dunklen Perle und wird durch Salzs. vollständig zersetzt. Aus der Analyse 1. erhält man durch Eliminieren des Titanoxyds, Calcits u. von Na_2O, sowie durch Berechnung auf 100 die unter 2. angegebenen Werte:

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO
1.	32,72	0,24	8,41	19,99	4,24	10,30
2.	40,24	—	10,34	24,57	5,21	—

	MgO	K_2O	Na_2O	CO_2	H_2O bei 100°	H_2O über 100°
1.	5,51	0,85	0,63	8,21	2,47	6,22
2.	6,78	2,20	—	—	3,03	7,63.

Daraus resultiert als Orthosilikat die Formel $(KH)_{63}(MgFe)_{24}(AlFe)_{51}(SiO_4)_{47} \cdot 28H_2O$. Es ist hiernach klar, dafs ein ziemlich vorgeschrittenes Übergangsstadium zum Vermiculith vorliegt, welches aus Muscovit- u. Phlogopitmolekülen im Verhältnis 9:5 besteht, nämlich $9R^{III}_2(SiO_4)R^I_3 + 5R^{III}(SiO_4)_3R^{II}_3H_3 + 3$ aq. (Am. J. Science, Silliman [4] **7**. 365—66. Laboratory United States Geological Survey.) Hazard.

Ch. Palache, *Powellitkrystalle aus Michigan.* Die Krystalle stammten aus der South Hecla Copper Mine, Houghton County, Michigan, wo sich der Powellit, und zwar überwiegend, auch in derben MM., findet. D. 4,358—4,353. (Am. J. Science, Silliman [4] **7**. 367—69. Harvard University.) Hazard.

Jules Joffre, *Bemerkung über Phosphate.* Vf. hat früher gezeigt, dafs Apatit und Tricalciumphosphat eine verschiedene Löslichkeit haben. Aus Düngungsversuchen mit weifsem Senf geht hervor, dafs Apatit kaum eine Einw. hat, dagegen ist die Einw. von Tricalciumphosphat, in Form von Knochenasche und insbesondere in gelatinöser Form angewandt, eine sehr ausgesprochene. Das in W. l. Monocalciumphosphat hat diesem Resultate gegenüber eine noch bedeutend stärkere Einw. Diese Versuche zeigen von neuem, wie wichtig es ist, den Pflanzen die Phosphors. in löslicher Form zu bieten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3]. **21**. 511—13. 20/5.) Hesse.

A. S. Eakle, *Miargyrit von Zacatecas, Mexiko.* Die glänzend schwarzen, metallischen, flächenreichen Krystalle sitzen, begleitet von Pyrit, Zinkblende und Dolomit, in Drusenräumen eines pyritreichen Quarzes u. sind meist zu Büscheln verwachsen. Von den 37 beobachteten Formen sind acht für das Mineral neu, daneben finden sich noch eine Anzahl gerundeter u. gestreifter Flächen. Als neu sind anzuführen: {$\bar{1}$06}, {$\bar{1}$·0·30}, {$\bar{1}$·0·12}, {1·0·12}, {15·2·2}, {112}, {$\bar{4}$11}, {913}, zweifelhaft sind: {$\bar{1}\bar{5}$·2·6}, {618}, {415}. Berechnet wurde 2,9858 : 1 : 2,9049, ac = 98° 38′. Für die von Goldschmidt (Z. Krystall. **30**. 291) angenommene Isomorphie mit Lorandit ließen sich keine Belege auffinden, infolgedessen wurde für die Krystalle die von Lewis den Bräunsdorfer Krystallen gegebene Aufstellung beibehalten. (Z. Krystall. **31**. 209—15. Harvard University. Cambridge, Mass.) Hazard.

A. Arzruni (†), K. Thadéeff u. A. Dannenberg, *Neue Minerale aus Chile, ein neues Vorkommen von Utahit und ein neues Wismutcarbonat von Schneeberg.* 1. *Arzrunit*, ein Doppelsalz von basischem Bleisulfat und basischem Kupferchlorid, bildet krystallinische Überzüge in Höhlungen eines zellig porösen, vorwiegend quarzigen Ganggesteins. Gute Krystalle des lebhaft blaugrünen Minerals sind selten, nicht über 1 mm lang und halb so dick. Ihrem hexagonalen Habitus widersprechen auch die Winkelmessungen nicht, das optische Verhalten aber beweist die rhombische Natur, 0,5773 : 1 : 0,4163. Beobachtet: {110}, {010}, {111}, {021}, {001}. Fundort: Mina Buena Esperanza, Challacollo, Provinz Tarapaca, Chile. Bringt man in Analyse 1 SiO_2 (als Quarz), Fe_2O_3 (als $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$), CaO (als $CaSO_4 + 2H_2O$) und ZnO (als $ZnSO_4 + 7H_2O$) in Abzug und berechnet die Molekularverhältnisse, so wird man auf das Doppelsalz Lanarkit-basisches Kupferchlorid oder die Formel $PbSO_4 \cdot PbO \cdot 3CuCl_2 \cdot CuO$ geführt, welch' letztere sich unter Berücksichtigung des Resultates der Wasserbestimmung in $PbSO_4 \cdot PbO + 3(CuCl_2 \cdot H_2O) + Cu(OH)_2$ umwandelt. — 2. *Stelznerit* ist ein neues basisches Kupfersulfat u. bildet schöne, durchscheinende, grüne, prismatische, lebhaft glänzende, an Brochantit erinnernde Krystalle des rhombischen Systems, 0,503 68 : 1 : 0,705 85. Mit der Pyramide als Grundform wurden beobachtet: {111}, {110}, {010}, {011}, {001}. Deutlicher Pleochroismus. Fundort: Remolinos, Vallinar, Chile. D^4. 3,884. Die Substanz erlitt, bei 160—170° getrocknet, keinen Verlust, ihre Zus. 2 führt auf die Formel $3CuO \cdot 1SO_3 \cdot 2H_2O$ oder $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$. — 3. *Rafaëlit*, ein neues Bleioxychlorid, bildet in Form durchscheinender, violettroter Nädelchen einen krustenartigen Überzug auf einer Unterlage von Blei, Quarz, Cölestin. Monoklin, 0,9034 : 1 : 1,2036, ac = 117° 13′. Die Krystalle sind in der Orthodiagonale gestreckt und in dieser Zone besonders flächenreich. Pleochroismus stark. Fundort: Mina San Rafaël Sierra Gorda, Chile. Das spärliche Material konnte nur qualitativ untersucht werden, es schmolz vor dem Lötrohr, gab PbO-Beschlag u. wurde zu einem Bleiregulus reduziert. Letzteren erhielt man auch mit Soda auf der Kohle. Im Probierröhrchen schmolz es zu einer weißen Masse, war in HNO_3 swl., die Lsg. giebt mit $AgNO_3$ deutliche Rk. auf HCl. — 4. *Utahit* bildete noch nicht 1 mm große Kryställchen, zwischen und auf denen gediegenes Gold in Schüppchenform saß, auf derbem, gelblichbraunem Quarz. Fundort: Mina Santa Rosa, Guanaco, Taltal (Chile). Die Krystalle sehen aus wie Kombinationen von Würfel mit Oktaeder, sind aber rhomboedrisch ({$10\bar{1}1$}, {$02\bar{2}1$}, {0001}), a : c = 1 : 1,0576. Dunkelgelbbraune Farbe, Glasglanz. Deutlicher Pleochroismus. Die Analyse 4 führt nicht auf die von Damour angegebene Formel $2Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 4H_2O$, indem sie zu viel SO_3 ergab, sie läßt vielmehr eher auf $Fe_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 3H_2O$ schließen, doch lag zu wenig Material vor und wurde das W. aus der Differenz bestimmt, so daß Vf. es offen läßt, welcher Formel der Vorzug zu geben sei. — 5. *Brochantit*, Fundort: Mina Montecristo, Paposo, Chile. Beim Trocknen bei 160 bis 170° kein Verlust. Aus der Analyse 5 nach Abzug von CaO, Fe_2O_3 und des

Rückstandes die unter 5b. angegebenen Werte, welche nahezu der Formel $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ entsprechen. — 6. Ein neues *basisches Wismutcarbonat* bildete hellgelbe, traubige Überzüge auf Quarzkrystallen, bestehend aus kleinen, wohl dem quadratischen System angehörenden Täfelchen und wurde zu Schneeberg in Sachsen gefunden. Die Analyse führt nach Abzug von CaO (als $CaCO_3$) u. Fe_2O_3 (als $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$) und Berechnung auf 100 auf die unter 6 angegebenen Werte, die außerordentlich den von der Formel $5Bi_2O_3 \cdot H_2O \cdot CO_2$ geforderten ähneln. Hiernach würde sich das Mineral als neues, dem Bismutit ($3Bi_2O_3 \cdot H_2O \cdot CO_2$) u. Wismutspat ($4Bi_2O_3 \cdot 4H_2O \cdot 3CO_2$) anreihen, dieselben können allesamt Mischungen von Bi_2O_3 mit der Verb. $Bi_2O_3 \cdot H_2O \cdot CO_2$ sein.

	SiO_2	SO_3	CO_2	Cl	PbO	CuO	Fe_2O_3
1.	8,88	13,06	—	9,46	33,38	14,54	1,81
2.	—	22,40	—	—	—	67,08	0,34
4.	—	26,83	—	—	—	—	58,51
5.	—	17,37	—	—	—	68,82	2,07
5b.	—	17,77	—	—	—	70,44	—
6.	—	—	1,83	—	—	—	—

	Bi_2O_3	CaO	ZnO	H_2O	Rückstand	Summe
1.	—	1,87	4,08	11,01	—	98,09
2.	—	0,06	—	10,22	0,44	100,54
4.	—	—	—	—	—	—
5.	—	0,05	—	11,51	0,23	100,05
5b.	—	—	—	11,78	—	99,99
6.	97,38	—	—	0,78	—	99,99.

(Z. Krystall. **31**. 229—47. Aachen.) HAZARD.

J. H. L. **Vogt**, *Künstliche Bildung von Kassiterit durch einen einfachen Oxydationsprozeſs ohne Gegenwart von sogenannten „agents minéralisateurs“*. Im Gegensatz zu den Sublimationssynthesen von DAUBRÉE und anderen entstehen Kassiteritkrystalle auch durch einen einfachen Oxydationsprozeſs ohne Mitwirkung von agents minéralisateurs. Auf diese Weise lieſse sich wohl die Anwesenheit des Zinnsteins als eines primären Bestandteiles in manchen Graniten erklären. Bei dem Oxydationsprozeſs entstehen in dem Zinnoxyd- und Raffineriewerk zu Thalgau bei Salzburg die Zinnsteinkrystalle dadurch, daſs ein gröſseres Zinnbad, von reinem Straitszinn, längere Zeit zur Fabrikation von pulverigem Zinnoxyd ununterbrochen oxydiert wird. Wenn der Flammofen nach längerem Betriebe abgeblasen wird, finden sich die Krystalle in kleinen Höhlungen u. Sprüngen in dem feuerfesten, aus neutralem, etwas porösem Material hergestellten Herd des Ofens abgesetzt. Kochsalz, Fluſsspat oder irgend etwas, was als agent minéralisateur wirken könnte, wird nicht zugesetzt. (Z. Krystall. **31**. 279—80.) HAZARD.

W. F. **Hillebrand**, *Analyse von Mariposit aus Californien*. Der Mariposit kommt in der Josephine Mine, nahe dem Bear Valley in grünlichen und weiſsen Blättern und Fasern, welche parallel der Längsrichtung auslöschen, vor, kein Pleochroismus. 1. Grüne Varietät mit $D^{23,5}$. 2,817, 2. weiſse Varietät mit $D^{23,5}$. 2,787.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	$(Li,Na)_2O$	H_2O über 300°	Summe
1.	55,35	0,18	25,62	0,18	0,63	0,92	0,07	3,25	9,29	0,12	4,52	100,13
2.	56,79	25,29		—	1,59		0,07	3,29	8,92	0,17	4,72	100,84.

(17. Annual Report. U. St. Geological Survey 1895—96. Washington 1896. Part I. 529—740; Z. Krystall. **31**. 286—87. Ref. EAKLE.) HAZARD.

G. C. **Hoffmann**, *Über canadische Mineralien.* 1. Derber *Scheelit*, hell rauchgrau, aus den goldführenden Quarzgängen der Ballou oder Old America Mine, Malaga Distr., Queens Co., Nova Scotia, $D^{15,6}$. 6,002. — 2. Stahlgrauer, blätteriger *Tetradymit*, nördlich von Liddal Creek, Kaslo River, W-Kootenay-Distr. in British Columbia, mit Hessit und Altaït vorkommend. $D^{15,6}$. 7,184. Die Zahlen führen nach Abrechnung der Verunreinigungen auf die Formel $2 Bi_2Te_3 \cdot Bi_2S_3$. — 3. *Altaït*, zinnweifs, derb, mit Hessit, Gold, Kupfer, Tellur (?) in einem geschwefelte Kupfer- und Eisenerze führenden Gange, Lakeview Claim, an der Nordseite des Long Lake, nördlich der Mündung des Boundary Creek, Kettle River, Yale Distr. Brit. Columbia, $D^{11,5}$. 8,081. Wahrscheinlich enthält das Mineral 87,46% Altaït, 3,62% Hessit und 8,24% Tellur. — 4. *Hessit* vom eben genannten Fundort. — 5. *Stromeyerit* von der Silver King Mine, Trad Mountain, Kootenay Distr., Brit. Columbia, mit Cornit, Chalkopyrit, Pyrit, Tetraëdrit, Galenit, Sphalerit und Argentit auf einem Feldspat, Quarz und Kalkspat führenden Gange. Derb, dunkel stahlgrau, $D^{15,5}$. 6,277. — 6. *Danaït* von der Evening Star Mine, Monte Cristo Mountain, Trail Creek, West Kootenay Distr., Brit. Columbia, mit Pyrrhotit, Arsenopyrit und Pyrit in feinkörnigem Calcit, der etwas Quarz, Limonit und Erythrit enthält. Undeutlich krystallinisch, silberweifs. — Sämtliche angegebenen Werte sind die Mittel aus je zwei Analysen.

	WO_3	CaO	CoO_2	Unl.	Summe
1.	79,01	19,85	0,71	0,11	99,63.

	Te	S	Se	Bi	Pb	Ag	Tl
2.	36,01	4,30	Sp.	51,85	3,50	0,91	Sp.
3.	39,57	—	—	—	49,72	2,09	—
4.	37,33	—	—	—	—	60,68	—
5.	—	15,74	—	—	—	52,27	—
6.	—	19,21	—	—	—	—	—

	Fe	Au	Cu	As	Co	Unl. (SiO_2)	Summe
2.	—	—	—	—	—	3,52	100,09
3.	0,63	0,01	—	—	—	7,84	99,86
4.	—	2,29	—	—	—	—	100,30
5.	0,17	—	31,60	—	—	—	99,78
6.	28,91	—	—	46,41	2,97	3,86	101,36.

(Annual Report Geological Survey of Canada 1895. Ottawa 1897. **8.** Part R.; Z. Krystall. **31.** 289—90. Ref. Eakle.) Hazard.

J. V. **Lewis**, *Korund der krystallinischen Zone der Appalachen.* Vf. giebt eine allgemeine Beschreibung der Geologie, der Entstehungsweise und Verbreitung des Korunds, vorwiegend von Nord-Carolina nebst zwei Analysen von Mineralien des Gesteins. 1. *Enstatit*, teilweise in Talk umgewandelt, aus Enstatitgestein von Corundum Hill (Baskerville Analytiker). — 2. Grüner *Amphibol*, der bekannte mit rosa Korund vorkommende sogenannte „Smaragdit" D. 3,075.

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MgO	MnO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	51,64	0,12	—	9,28	31,93	0,56	0,45	—	—	5,45	99,43
2.	44,38	17,32	0,38	3,83	15,48	0,90	11,51	1,24	0,38	4,63	100,65

(Trans. Am. Inst. Min. Eng. **25**. 852. 1896; Z. Krystall. **31**. 290—91. Ref. Eakle.) Hazard.

J. C. **Branner**, *Bauxit von Arkansas.* Die Entstehung des Bauxits in Arkansas e nach Vf. auf der Senkung der noch h. Syenite unter den Spiegel der Terworauf durch den Kontakt des Seew. oder von Quellen mit den h. Syeniten

sich die Thonerde als Pisolit absonderte und unweit des Entstehungsortes ablagerte. (Die Abhandlung enthält ein sehr vollständiges Litteraturverzeichnis.)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	H_2O	Farbe
1.	10,13	55,59	6,08	—	28,99	Hellbraun
2.	11,48	57,62	1,83	—	28,63	Grau
3.	3,34	58,60	9,11	—	28,63	Hellrot.
4.	4,89	46,44	22,15	—	26,68	Ziegelrot.
5.	5,11	55,89	19,45	—	17,39	Schwarz.
6.	33,94	44,81	1,37	2,00	17,88	Grau. Oberfläche.
7.	2,00	62,05	1,66	3,50	30,31	Rosa.
8.	10,38	55,64	1,95	3,50	27,62	Oberfläche.
9.	16,76	51,90	3,16	3,50	24,86	—
10.	45,20	37,60	3,00	—	13,54	CaO 0,89. Weifs. K_2O 0,06. Pisolit. Na_2O 0,69.
11.	21,70	58,10	3,00	3,20	14,00	Weifs.
12.	2,80	57,60	25,30	3,10	10,80	Rot.
13.	6,29	64,24	2,40	etwas	25,74	—

1—10. sind Analysen von Bauxit aus Arkansas, 11. von Baux, Frankreich, 12. von Revest, Frankreich, 13. von Feistritz, Steiermark. (Journal of Geology **5**. 263 bis 289; Z. Krystall. **31**. 298. Ref. Eakle.) Hazard.

W. F. Hillebrand, *Analysen von Analcim und Augit.* Die Mineralien 1. Analcim u. 2. Augit kommen als Gemengteile in dem von Cross beschriebenen Analcimbasalt aus Colorado vor.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	SrO	BaO	MgO	K_2O
1.	51,24	—	24,00	1,20	—	1,62	0,06	—	0,33	1,25
2.	49,26	1,53	6,01	3,31	4,23	21,79	0,06	?	12,40	0,41

	Na_2O	H_2O (über H_2SO_4)	H_2O (Rest)	Cl	Summe
1.	11,61	0,62	8,47	Sp.	100,40
2.	0,79	—	—	—	99,79.

(Journal of Geology **5**. 687; Z. Krystall. **31**. 299. Ref. Eakle.) Hazard.

H. Bäckström, *Thaumasit von Skottvång, Kirchspiel Gåsinge, Gouvernement Niköping, Schweden.* Das neue Vorkommnis ist, wie bereits zwei frühere, mit Apophyllit vergesellschaftet und jünger als diese. Die von einem hexagonalen Prisma begrenzten Thaumasitstengel hatten keine gut entwickelten Endflächen. D. 1,875 bis 1,871. Die Analyse führt auf die von Lindström aufgestellte Formel, jedoch mit 15 statt 14 H_2O, also auf $CaSiO_3 + CaCO_3 + CaSO_4 + 15 H_2O$:

H_2O	CaO	CO_2	SiO_2	SO_3	Summe
43,28	27,16	7,01	9,68	12,88	100,01.

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **19**. 307—10; Z. Krystall. **31**. 313. Ref. Bäckström.) Hazard.

W. Ramsay u. **A. Zilliacus**, *Monazit von Impilaks.* Auf Pegmatitgängen in den Kirchspielen Sordavala u. Impilaks am nördlichen Ufer des Ladogasees kommen verschiedene Mineralien vor, die seltene Erden enthalten. Der hier beschriebene Monazit wurde in Feldspatbrüchen beim Hofe Paavola in einzelnen kleinen Individuen angetroffen, während auf der Insel Lokansaari im Dorfe Hunttila eine Menge grofser Krystalle gefunden wurden. Diese sind gegen die übrigen Bestandteile Quarz, Feldspat und ein euxenitähnliches Mineral, idiomorph entwickelt, als letzte B. findet

sich etwas Chalkopyrit. Die Monazite von Lokansaari sind 5—7 cm lange Tafeln nach der b- oder c-Axe. Beobachtet: {100}, {001}, {110}, {101}, {$\bar{1}$01}, {011}. Zwillinge nach {100} nicht selten. Flächen matt und deformiert. Spaltbarkeit nach {100} und 010}, Absonderung nach {$\bar{1}$11}. Härte 5—6. Der frische Monazit ist gelbbraun mit D. 5,163, der verwitterte rostbraun u. hat D. bis herunter zu 4,88. Blomstrand's Analysenmethode (Z. Krystall. **15**. 99). 1. Frisches Material, 2. partielle Analyse von rotbraun zersetztem Monazit:

	P_2O_5	SiO_2	SnO_2	ThO_2	Ce_2O_3	$(Di, La)_2O_3$
1.	26,81	1,22	0,84	5,65	31,63	29,68
2.	21,50	3,62	—	9,50	53,31 (Ce + Di, La)	

	Y_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Glühverl.	Summe
1.	2,86	0,68	0,39	0,40	100,16
2.	3,22	—	—	2,76.	—

(Öfversikt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar **39**. 1897; Z. Krystall. **31**. 317—18. Ref. Bäckström.) Hazard.

J. H. van't Hoff und **W. Meyerhoffer**, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staßfurter Salzlagers. (XIII. Das Eintrocknen des Meerwassers bei 25°.)* Da die relative Menge der im Meerw. gel. Na-, K- und Mg-Salze sich als konstant herausgestellt hat, wird nach den neuesten und zuverlässigsten Analysen ausgerechnet, daß das Meerw. im Mittel enthält auf 1000 H_2O 47 NaCl, 1,03 K_2Cl_2, 7,36 $MgCl_2$ und 3,57 $MgSO_4$. Auf Grund der früher gewonnenen Resultate ergiebt sich nun folgender qualitativer Krystallisationsgang: Ausscheidung von

1. NaCl.
2. {NaCl + $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ / NaCl + $MgSO_4 \cdot 6H_2O$.
3a. {NaCl + $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ + KCl / NaCl + $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ + KCl.
3b. NaCl + $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ + Carnallit.
4. NaCl + $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ + Carnallit + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Für diese Stufen ergaben sich quantitativ folgende Ausscheidungen:

	NaCl	$MgSO_4$	KCl	Carnallit	$MgCl_2$
1.	94,5	—	—	—	—
2.	2,39	1,63	—	—	—
3a.	0,59	1,42	0,72	—	—
3b.	0,5	0,22	—	1,27	—
4.	0,02	0,3	—	0,07	6,02
	98	3,57	0,72	1,34	6,02
			2,06 (KCl + Carnallit)		7,36 (Carnallit + $MgCl_2$)

Die Vff. betonen, daß dieser quantitative Krystallisationsgang nur innegehalten wird, falls die sich bildenden Ausscheidungen der weiteren Berührung mit der Mutterlauge entzogen werden. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **20**. 372—83.) Hazard.

W. Kalmann und **M. Gläser**, *Das Mineralwasser von Árva-Polhora (Ungarn).* Das klare, schwach gelbliche W. reagierte auf Lackmuspapier violett, besaß schwachen, an Jodoform erinnernden Geruch u. setzte an der Luft einen flockigen, rostfarbenen Nd. ab. D^{15}. 1,02178:

K_2O	Na_2O	Li_2O	CaO	BaO	SrO	
0,15084	14,74420	0,14451	0,46307	0,02746	0,12332	
MgO	FeO	Cl	Br	J	SO_3	CO_2
0,14812	0,05603	17,66109	0,11333	0,04109	0,03071	0,23650
P_2O_5	B_2O_3	SiO_2	Org. Subst.	Rückstand		
0,00378	0,19382	0,00865	0,04781	30,14185.		

Verglichen mit einer früher von v. THAN ausgeführten Analyse ist der Cl-Gehalt um etwa $^1/_3$ gesunken, der an Br um $^1/_3$, an J fast auf das Doppelte u. an Li sogar auf das Dreifache gestiegen. (TSCHERMAK's Mitt. **18**. 443—46. Bielitz. K. k. Staatsgewerbeschule.) HAZARD.

Charles Lepierre, *Fluor in einigen Mineralwässern. Fluorhaltige Wässer.* Nach PARMENTIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1100; C. **99**. I. 1223) soll Fluor nur ausnahmsweise in Mineralww. vorkommen. Vf. legt demgegenüber dar, daß Fluor in geringen Mengen von vielen Chemikern bereits in Mineralww. nachgewiesen worden ist. Es existieren aber auch sehr fluorreiche Mineralww. Das Mineralw. von Geres (Nord-Portugal) enthält nach SOUSA REIS 0,296 g, nach Analysen des Vf.'s 0,310 g Mineralsubstanzen darunter 22—25 mg Alkalifluorid pro l. Also ungefähr der 10. Teil des Verdampfungsrückstandes besteht aus Alkalifluorid (wahrscheinlich NaF). (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1289—91. [23/5*].) HESSE.

Bibliographie.

Bersch, J., Lexikon der Metall-Technik. Enthaltend die Schilderung der Eigenschaften u. der Verwertung aller gewerblich wichtigen Metalle, deren Legierungen u. Verbb. (In 20 Lieferungen.) Wien 1899. gr. 8. mit zahlreichen Abbildungen. = Liefg. 1: S. 1—48. Jede Liefg. Mark 0,50.

Blochmann, R., Luft, Wasser, Licht u. Wärme. 8 Vorträge aus dem Gebiete der Experimentalchemie. Leipzig 1899. 8. V u. 137 SS. mit zahlreichen Holzschnitten. Mark 0,90.

Bosqui, F. L., Practical notes on the Cyanide Process. New-York 1899. 8. with figures. cloth. Mark 12,50.

Clouth, F., Gummi, Guttapercha und Balata. Ihr Ursprung und Vorkommen, ihre Gewinnung, Verarbeitung und Verwendung. Leipzig 1899. gr. 8. 232 Seiten mit 45 Abbildungen, Karten u. graphischen Darstellungen. Mark 7,50.

Cohen, E., Sammlung von Mikrophotographien zur Veranschaulichung der mikroskopischen Struktur von Mineralien und Gesteinen. (In 4 Lieferungen.) Stuttgart 1899. gr. 4. 80 z. T. kolorierte photographische Tafeln. — Liefg. I u. II: Tafeln 1—40. In Mappen. Jede Liefg. Mark 24,—.

Friedländer, P., Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, an der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerk. versehenen Deutschen Reichspatente dargestellt. Teil IV: 1895—98. Berlin 1899. Lex. 8. VIII u. 1379 SS. Mark 50,—.
Teil I—III: 1877—94. Berlin 1888—96. 624, 591 u. 1053 SS. Mark 88,—.

Gadola, A., Guida per le ricerche chimiche sulle Sostanze alimentari. Caserta 1899. 12. Mark 3,50.

Geitel, M., Das Wassergas und seine Verwendung in der Technik. 2. Aufl. Berlin 1899. gr. 8. VIII u. 120 SS. mit 72 Abbildungen. Mark 7.

Hüfner, G., Über den Ursprung und die Berechtigung besonderer Lehrstühle für physiologische Chemie. Tübingen 1899. 8. 22 SS. Mark 0,60.

Jahrbuch der Naturwissenschaften 1898—99 (Jahrgang XIV), enthaltend die hervorragendsten Fortschritte auf den Gebieten: Physik, Chemie, Mechanik, Astronomie, Meteorologie, Zoologie, Botanik, Mineralogie, Geologie, Anthropologie etc. Herausgegeben von M. WILDERMANN. Freiburg 1899. gr. 8. XIII u. 549 Seiten mit 45 Abbildungen. Mark 6.
Jahrg. I—XIII (1885—98). Mark 78.

Leonhardt, G., Zur Kennzeichnung der drei Aggregatzustände. Dessau 1899. 8. 12 SS. Mark 1,20.

Lov, A., Die Lösung der Rauch- u. Rufsfrage durch eine neue Theorie der Rauchverbrennung. Berlin 1899. 8. 36 SS. Mark 1,50.

Torre, G. del, Raccolta di problemi di Chimica. Roma 1899. 8. 123 SS. M. 1,20.

Unna, Die Bestimmung rationeller Mörtelmischungen, unter Zugrundelegung der Festigkeit, Dichtigkeit und Kosten des Mörtels. Köln 1899. 8. 15 Seiten mit 4 kolorierten Tafeln in-fol. Mark 3,—.

Valenta, E., Photographische Chemie und Chemikalienkunde, mit Berücksichtigung der Bedürfnisse der graphischen Druckgewerbe. Teil II: Organische Chemie. Halle 1899. gr. 8. XXIX. SS. u. SS. 213—468. Mark 8,—.
Das jetzt vollständige Werk, 510 SS. mit 9 Holzschnitten. Mark 14,—.

Waddell, J., The Arithmetic of Chemistry. New-York 1899. 8. VIII and 133 pg. cloth. Mark 4,50.

Wanklyn, J. A., and **Cooper, W. J.**, Sewage Analysis. London 1899. VIII. cloth. Mark 7,80.

Wilbrand, F., Leitfaden für den methodischen Unterricht in der Chemie. 7. Auflage. Hildesheim 1899. gr. 8. VIII u. 247 SS. mit 86 Holzschnitten. Mark 3,60.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Apparate. **Hermann Stitz**, Halle a. S., *Vakuum-Destillierapparat.* (Patentbl. **20.** 390. DRP. 102527. 1/5. 98.)

Karl Honzig & Stefan Fleischer, Wien, *Kondensator für Destillierblasen.* (Patentbl. **20.** 410. DRP. 102633. 18/5. 98.)

Trockenvorrichtungen. **Kommandit-Gesellschaft für Maschinenbau und Eisengiefserei, A. Schönemann & Co.**, Schöningen, Braunschweig, *Sich drehende, im Inneren freie Trockentrommel.* (Patentbl. **20.** 368. DRP. 100472. 25/11. 96.)

E. A. Kraus, Köln a. Rh., *Trockenvorrichtung.* (Patentbl. **20.** 387. DRP. 100869. 1/4. 98.)

Georg Zschocke, Neukirchen, Wyhra, *Verstellbares und auswechselbares Rührwerk für Tellertrockner.* (Patentbl. **20.** 406. DRP. 100964. 4/6. 98.)

Alonzo Pawling u. Henry Harnischfeger, Milwaukee, Wiskonsin, V. St. A., *Vorrichtung zum Zuführen und Vortrocknen des Gutes bei Trockenapparaten u. dgl.* (Patentbl. **20.** 407. DRP. 101024. 26/5. 97.)

Otto Dankworth, Magdeburg, *Silo mit Lüftungseinrichtung.* (Patentbl. **20.** 387. DRP. 101606. 18/6. 98.)

Carl Pieper, Berlin, *Trockenmaschine mit Heiztrommeln und Spannketten.* (Patentbl. **20.** 370. DRP. 102086. 25/1. 98.)

Kälteerzeugung. **Johannes von der Poppenburg**, Charlottenburg, *Kühlwand mit Einsatz.* (Patentbl. **20.** 412. DRP. 102480. 12/9. 97.)

Franz Boes, Düsseldorf, *Vorrichtung zur Reinigung von Kondensationswasser zur Krystalleisherstellung.* (Patentbl. **20.** 373. DRP. 102481. 5/3. 98.)

Desinfektion. **Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Noerdlinger**, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Herstellung formaldehydhaltiger Massen.* Anstatt des in der Patentschrift 101808 genannten Gipses können auch andere ihres Krystallw., bezw. Konstitutionsw. beraubte Substanzen, z. B. Chlorcalcium, Natriumsulfat, Kupfersulfat oder Eisenvitriol, sowie Cement und die Alaune zwecks Herstellung formaldehydentwickelnder Massen verwendet werden. Das Herstellungsverfahren ist dasselbe wie im Hauptpatent. (Patentbl. **20.** 394. DRP. 102752. 17/5. 98.; Zus.-Pat. zu 101808. 28/12. 97.; vgl. **99.** I. 1096.)

Wasserreinigung. **Reinhard Wagnitz**, Berlin, *Klärverfahren mittels Entlüftung.* Das bekannte Klärverfahren zur Reinigung von Abwässern, wobei man diese in einem glockenförmigen App., der unten in den Wasserspiegel taucht, emporsaugt, hat den Nachteil, daſs die unter dem Einfluſs der Luftverdünnung sich entwickelnden Luftblasen die nach unten strebenden Schmutzteilchen mit emporheben und dadurch ein rasches Klären verhindern. Dieser Übelstand läſst sich dadurch beseitigen, daſs man die Entlüftung und die Klärung nach einander in zwei verschiedenen Räumen vornimmt. Man benutzt zunächst ein Steigrohr mit Absaugerohr zur Entlüftung und führt daraus das Abwasser in den Klärbehälter. (Patentbl. **20**. 368. DRP. 102081. 17/3. 98.)

Aufbereitung. **Jakob Jones Storer**, Newton, **Frank Martin**, Medford, Grafsch. Middlesex, Mass., und **George Oskar Eaton**, New-York, *Schleudermühle zum Zerkleinern von Erzen u. dgl. mit im Durchmesser zunehmenden Arbeitskammern.* (Patentbl. **20**. 382. DRP. 101991. 21/4. 97.)

A Morschheuser, Kalk b. Köln, *Hydraulische Setzmaschine.* (Patentbl. **20**. 369. DRP. 102295. 26/8. 98.)

Elektrochemie. **Francis Jarvis Patten**, New-York, *Elektrischer Schmelzofen.* Der eine Ausführungsform des Pat. 78237 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28.**, Ref. 250) bildende elektrische Ofen besitzt zwei in einander angeordnete, röhrenförmige Elektroden, die mit der darunter befindliche negativen Bodenelektrode zwei Lichtbogen bilden. Beide Lichtbogen drehen sich unter Einwirkung des durch Pat. 78237 patentierten magnetischen Drehfeldes im Kreise und bewirken dadurch ein schnelles und gleichmäſsiges Schmelzen des Schmelzgutes. (Patentbl. **20**. 358. DRP. 101690. 20/7. 97.)

„Volta", Société anonyme Suisse de l'Industrie électro-chimique, Genf, *Elektrischer Ofen für Widerstandserhitzung.* Die Sohle des Ofens wird durch eine Elektrode gebildet, die aus neben einander liegenden Kohleplatten und Kohleblöcken besteht. Die Kohleblöcke sind unter den oberen Elektroden angeordnet. (Patentbl. **20**. 358. DRP. 101757. 29/3. 98.)

Société des carbures métalliques, Paris, *Elektrischer Ofen.* Um die Abnutzung der Kohlenelektroden bei elektrischen Öfen möglichst herabzusetzen, sind beide Elektroden derartig in der Sohle des Ofens angeordnet, daſs sie während der ganzen Dauer des Betriebes durch das geschmolzene Schmelzgut, welches vom Strom durchflossen wird, bedeckt sind u. somit mit oxydierenden Gasen oder Stoffen nicht in Berührung kommen können. (Patentbl. **20**. 358. DRP. 101832. 23/11. 97.)

Chemische Thermo-Industrie, G. m. b. H., Berlin-Essen a. d. R., *Verfahren zur Herstellung von Kohlen für elektrische Zwecke.* Die Kohlen werden in einem Gemisch von Oxyden, Sulfiden oder Salzen einerseits mit zerkleinertem Aluminium, Magnesium, Carbiden oder Gemischen dieser Körper andererseits eingebettet. Dieses Gemisch wird dann nach dem durch das Patent 97585 (vgl. nachstehend) bekannt gewordenen Verf. zur Rk. gebracht. (Patentbl. **20**. 353. DRP. 102200. 1/5. 98.)

Robert Deiſsler, Treptow bei Berlin, *Verfahren zum Erhitzen von Metallen zwecks Bearbeitung und Reinigung derselben.* Zur Erhitzung wird diejenige Reaktionswärme benutzt, welche beim Verbrennen eines Gemisches einerseits von Aluminium oder Magnesium oder eines Aluminium oder Magnesium enthaltenden Metallgemisches, andererseits mit Sauerstoff- und Schwefelverbb. von Metallen, als welche auch die verschiedenen Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden Salze der Metalle zu betrachten sind, entsteht. Die Entzündung der M. wird durch Initialzündung mittels einer geeigneten Zündpatrone (aus Bariumsuperoxyd und Magnesiumpulver geformte, mit Magnesiumzündband versehene Zündkirsche) eingeleitet. (Patentbl. **19**. 571. DRP. 97585. 24/5. 96.)

Oscar Helmes, Hildesheim, *Schutzwände mit Gasabzugsschloten für Sammlerelektroden.* (Patentbl. **20**. 353. DRP. 102237. 28/1. 98.)

Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zum reduzierenden Schmelzen.* Um bei elektrischen Öfen die Luft vom Lichtbogen abzuhalten und

die durch den Schmelz- und Reduktionsprozeſs erzeugten Gase in unverbranntem Zustande für andere Zwecke möglichst vollständig abzuführen, wird um die in bekannter Weise röhrenförmig gestaltete obere bewegliche Kohlenelektrode das zu behandelnde pulverförmige Material so hoch aufgeschüttet, daſs weder das im Lichtbogen gebildete Gas, noch die Luft es durchdringen kann. (Patentbl. **20**. 395. DRP. 102241. 5/4. 98.)

Ludwig Strasser, Hagen i. W., *Ladungsmelder für Sammelbatterien.* Eine stets geladen gehaltene Polarisationsbatterie wird der zu ladenden Batterie oder einem oder mehreren der Elemente derselben während der Ladung parallel geschaltet. Durch geeignete Vorrichtungen wird dann der Zeitpunkt kenntlich gemacht, zu welchem die die beiden Batterien durchflieſsenden Stromstärken umgekehrt proportional dem inneren Widerstand beider Batterien geworden sind. (Patentbl. **20**. 354. DRP. 102284. 31/7. 98.)

Alfred Coehn und **Ernst Salomon**, Göttingen, *Trennung des Kobalts von Nickel und anderen Metallen durch Elektrolyse.* Der Umstand, daſs aus einer lösliche Kobalt- und Nickelsalze in Form ihrer Nitrate oder Sulfate enthaltenden Lsg. nur das Kobalt, nicht aber zugleich auch das Nickel durch den elektrischen Strom an der Anode als Superoxyd abgeschieden wird, wird zur Trennung der beiden Metalle auf elektrolytischem Wege benutzt. (Patentbl. **20**. 381. DRP. 102370. 4/3. 98.)

Jules Cerpaux und **Amédée Wilbaux**, Brüssel, *Galvanische Batterie.* (Patentbl. **20**. 375. DRP. 102456. 22/2. 98.)

Ernst Mérian, Brüssel, *Sammlerelektrode.* Der Masseträger besteht, um ein Werfen der Elektrode zu verhindern, aus zwei fingerartig in einander greifenden Teilen, welche mit Durchbrechungen und schräg unterschnittenen Rändern zum besseren Halten der wirksamen Masse versehen sind. (Patentbl. **20**. 414. DRP. 102457. 24/3. 98.)

Henri Abraham & Louis Marmier, Paris, *Apparat zur Erzeugung von Ozon.* Die Herstellung von Ozon durch funkenlose elektrische Entladung erfordert zwei Arten von App.: 1. die eigentlichen Ozonerreger u. 2. die verschiedenen elektrischen App. Nach der vorliegenden Anordnung der elektrischen App. wird dafür gesorgt, daſs die Thätigkeit des Ozonerregers sich bei einer genau gleichmäſsigen Potentialdifferenz vollzieht, wodurch ein Durchschlagen der dielektrischen Platten vermieden wird. Der Ozonerreger besteht aus in parallelen Ebenen zu einander angeordneten Elementen. Die Elektroden werden parallel zu den dielektrischen Platten befestigt, und durch einen Wasserstrom, welcher, da sie hohl sind, durch sie hindurchflieſsen kann, gekühlt. Das System der verschiedenen elektrischen App. ist durch einen Deflagrator vervollständigt und unterscheidet sich hierdurch von den allgemein üblichen. (Patentbl. **20**. 391. DRP. 102629. 12/8. 97.)

Augustus John Marquard, Cardiff, *Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammler.* Die rost- oder gitterartigen oder geriefelten Bleiplatten werden, bevor durch Behandlung mit Schwefel in der Hitze auf ihrer Oberfläche die wirksame Schicht erzeugt wird, an den Stellen, die bei der fertigen Elektrode nicht von wirksamer Masse bedeckt sind, mit einem Überzuge von Email, Asbest u. dergleichen versehen, welcher der Schmelztemperatur des Bleies widersteht. (Patentbl. **20**. 414. DRP. 102635. 1/1. 98.)

Alberto Tribelhorn, Buenos-Ayres, *Doppelelektrode für Sammler.* Der aus Isoliermaterial hergestellte Masseträger ist auf beiden Seiten mit die wirksame Masse haltenden, an ihren Enden durch Streifen gleicher Art verbundenen Metallstreifen versehen. Letztere sind entweder in Nuten des Masseträgers eingekittet oder in eine auf beide Seiten desselben aufgetragene Schicht von später erhärtendem Stoffe eingedrückt. (Patentbl. **20**. 414. DRP. 102636. 17/5. 98.)

John Gustaf Adolf Rhodin, Eccles b. Manchester, County of Lancaster, *Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode.* (Patentbl. **20**. 365. DRP. 102774. 8/11. 96.)

Schluſs der Redaktion: den 19. Juni 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 2. 12. Juli.

Apparate.

F. Friedrichs, *Automatische Quecksilberluftpumpe.* Die Konstruktion, die der Boltwood'schen ähnelt, soll etwas möglichst Einfaches und Billiges für den Laboratoriumsgebrauch schaffen. Wenn bei *a* (Fig. 5) eine gut wirkende Wasserstrahlpumpe angeschlossen wird, arbeitet der App. ohne Aufsicht u. liefert mit sehr wenig Quecksilber in kürzester Zeit ein hohes Vakuum. Zwei Handgriffe genügen, um die Pumpe in Gang zu setzen oder abzustellen. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 498. 23/5. Greiner u. Friedrichs, Stützerbach in Thür.) Woy.

Fig. 5.

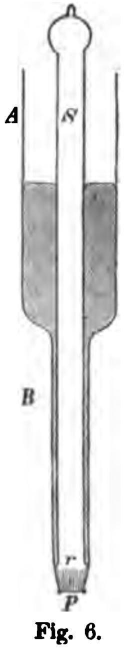


Fig. 6.

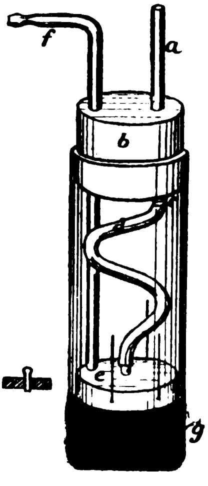


Fig. 7.

Fig. 8.

Wilh. Palmaer, *Ein Apparat für das Reinigen des Quecksilbers.* Der in Fig. 6 in $^1/_4$ der natürlichen Gröſse abgebildete App. besteht aus einem cylindrischen Glasgefäſs *A*, an welches ein engeres Rohr *B* angeschm. ist. In der unteren Mündung des letzteren ist ein Glaspfropf *P* eingeschliffen, auf welchem etwa 40—50 feine Ritzen *r* angebracht sind; durch den angeschm. Glasstab *S* kann *P* leicht eingesetzt und herausgenommen werden. — Nachdem der App. in die Fl. (verd. Salpetersäure, $FeCl_3$-Lsg. etc.) eingetaucht ist, welche die beigemengten Metalle auflösen soll, gieſst man in *A* Quecksilber ein; sobald eine Drucksäule von etwa 7 cm erreicht ist, wird durch *r* das Quecksilber als in der Fl. aufsteigender, feiner Regen hindurchgepreſst. — Preis des App. 6 Mark; Bezugsquelle: Kähler u. Martini, Berlin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1391—92. 12/6. [April.] Univ.-Lab. Upsala.) Stelzner.

Georges Chatanay, *Sicherheitsvorrichtung zur Vermeidung des Zurücktretens von W. in Rezipienten, die mittels Pumpe luftleer gemacht sind.* Der App. (Fig. 7 u. 8.) setzt sich zusammen aus einem Rohr *a*, welches wenigstens 760 mm lang ist durch den doppelt durchbohrten Pfropfen *b* hindurchgeht und sich in einer Gaseprouvette von ungefähr 3 cm Durchmesser befindet. Letztere hat eine Länge von 12—13 cm. Am Ende derselben ist gleich am Kautschukpfropfen ein enger und dünner Kautschukschlauch angebracht, welcher unten mit einem Glasröhrchen verbunden ist, das in einem 2. Kautschukpfropfen *e* sitzt. Dieser letztere besitzt einen geringeren Durchmesser als die Eprouvette u. schwimmt auf Quecksilber, ohne dafs er die Wände der Eprouvette berührt. Das Glasrohr, welches den Schwimmer durchsetzt, ragt kaum 1 mm über die Oberfläche hervor. In der 2. Bohrung des Stopfens *b* befindet sich das Rohr *f*, welches mit der Luftpumpe in Verbindung steht; es reicht ungefähr bis an die obere Oberfläche des Schwimmers *e*. Das Rohr *a* enthält ein T-Stück *h*, dessen einer Arm mit einem Rohr *i* kommuniziert, welches mit dem luftleer zu machenden App. verbunden ist. Der andere Arm ist mit einem Manometer *j* in Verb. gesetzt.

Sobald die Luftpumpe funktioniert hebt, sich der Schwimmer. Läfst der Wasserdruck derselben nach, so tritt das Quecksilber in das Kautschukrohr ein, so lange bis das Unterschied im Druck ausgeglichen ist. Der Schwimmer folgt dem Quecksilber und verhindert so das Eintreten von Wasser in den luftleer gemachten App. (J. Pharm. Chim. [6] **9**. 524—27. 1/6.) PROSKAUER.

A. Minozzi, *Über eine Modifikation des Sprengel'schen Pyknometers.* Vf. hat das von OSTWALD (J. pr. Chem. [2] **18**. 328) modifizierte SPRENGEL'sche Pyknometer in einer aus der Fig. 9 ersichtlichen Weise vervollkommnet, um besonders Dichtebest. stark ausdehnbarer, flüchtiger u. hygroskopischer Fll. ausführen zu können. Beim Einfüllen werden an die beiden Enden *m* und *b* des Pyknometers *a* die beiden Ansatzstücke *f* u. *d* gefügt, die bei *f* ev. mit einer Pumpe, bei *d* mittels eines doppelt durchbohrten Pfropfens, in dessen einer Öffnung ein Trokkenrohr steckt, mit dem die Fl. enthaltenden Gefäfs verbunden werden. Man kann auch, um Zeit für spätere Bestimmungen zu gewinnen, Fl. und Pyknometer in ein Bad stellen; nach dem Einfüllen schliefst man das Pyknometer mittels *c* und *e*. Ist die umgebende Lufttemperatur höher als die des Bades, wird die sich ausdehnende Fl. doch nicht aus dem Arm *b* des Pyknometers ausfliefsen, sondern nach *g* steigen, wo sie genug Platz findet. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. 450—52. Königl.-Chem. Univ.-Institut. Padua.) ROTH.

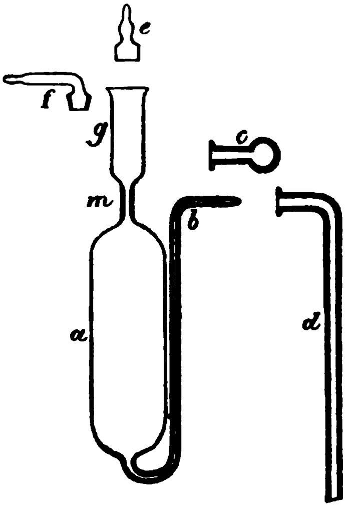


Fig. 9.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. G. Mac Gregor, *Über die Anwendbarkeit der Dissociationstheorie auf die Elektrolyse wässeriger Lösungen, die zwei Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion enthalten.* Nach der vom Vf. früher entwickelten Methode berechnete er aus den Dissociationswerten der reinen Elektrolyte die Dissociation in gemischten Lsgg. Die

Zahlen wurden benutzt und daraus das Verhältnis der Überführungszahlen für die beiden nicht gemeinsamen Ionen, z. B. Na und H, in Lsgg., die Chlornatrium und Chlorwasserstoff enthielten, zu berechnen. Die berechneten Werte wurden mit den von Hopfgartner (Z. physik. Ch. **25**. 115; C. **98**. I. 649) u. a. beobachteten verglichen. Die Übereinstimmung war in Anbetracht der Fehlerquellen befriedigend; die Abweichungen waren ziemlich unregelmäfsig, bald positiv, bald negativ, erreichten aber zuweilen Werte von 20%. Dies gilt für Lsgg. von NaCl und HCl, KJ und KCl, $BaCl_2$ u. HCl. Dagegen zeigten sich sehr grofse Abweichungen bei den Lsgg. von $CuSO_4$ u. H_2SO_4, wenn der Berechnung die Annahme zu Grunde gelegt wurde, dafs die Schwefels. nur die Dissociation in H und SO_4 erleide. Die bis zu 492% steigenden Abweichungen sind ihrem Gange und ihrem Vorzeichen nach erklärlich auf Grund der an sich plausiblen Annahme, dafs die Lsg. Ionen HSO_4 des sauren Kupfersulfats enthält. (Transactions of the Royal Society of Canada [2] **4**. 117 bis 148; Physical Review **8**. 129—40. März. Sep. v. Vf.) Bodländer.

F. Dolezalek, *Beiträge zur Theorie des Bleiakkumulators.* Die vom Vf. auf Grund thermodynamischer Behandlung des Bleiakkumulators früher (Z. f. Elektrochemie **4**. 349; C. **98**. I. 545) aufgestellte Formel vereinfacht sich für verd. Lsgg. unter 2 *n* und wird dann identisch mit der sich aus der Formel von Nernst ergebenden Formel; sie lautet $E_c = 1{,}895 + 0{,}120 \log_{10}. c + 0{,}001\, c$, wo c den Grammmolekülgehalt im Liter bedeutet. Diese theoretische Formel fand durch die Messungen des Vf.'s ausgezeichnete Bestätigung. Die elektromotorische Kraft bei 0° sinkt zwischen $c = 1$ und $c = 0{,}000\,46$ von 1,896 auf 1,472 Volt. Beschickt man den Akkumulator nur mit wss. Bleisulfatlsg., so ist die elektromotorische Kraft 1,25. Daraus kann man den zugehörigen Wert von c zu $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ berechnen. Das ist die Konzentration der Schwefels., die durch die Hydrolyse des Bleisulfats entsteht. Aus dieser Zahl und der Gesamtlöslichkeit des Bleisulfats berechnet sich dessen Hydrolyse in der gesättigten Lsg. zu 15%; sie ist vielleicht gröfser, da durch die Einw. des Luftsauerstoffs die Lsg. noch Bleihydroxyd enthalten haben kann, das die Hydrolyse zurückdrängte. Auch die Wasserstoffionenkonzentration des W. kann man am Akkumulator bestimmen, wenn man ihn mit verd. Natronlauge, die mit Bleihydroxyd gesättigt ist, beschickt. Es ist dann die Hydrolyse des Bleisulfats zurückgedrängt, die elektromotorische Kraft aber nicht wesentlich gegen die des reinen W. geändert. Es ergiebt sich aus der elektromotorischen Kraft 0,8 die *Dissociation des Wassers* zu $0{,}33 \cdot 10^{-7}$ Mol. im Liter.

Die Abhängigkeit des Potentials an der Anode und an der Kathode von der Säurekonzentration wurde mit Hilfe von Wasserstoffelektroden und von Merkurosulfatelektroden bestimmt. Die Abhängigkeit der Einzelpotentiale von der Säurekonzentration konnte thermodynamisch abgeleitet und mit der Theorie übereinstimmend beobachtet werden. Für S. von D. 1,141 ist die Spannung $PbO_2 : H_2$ 1,854 u. $Pb : H_2$ 0,317. Die Spannung der Merkurosulfatelektrode gegen die Akkumulatorkathode ändert sich gar nicht mit der Konzentration, sondern ist immer 0,96. Dagegen ändert sich die Spannung gegen die Superoxydelektrode mit der Konzentration in gleicher Weise, wie die Spannung des Akkumulators. Da mit zunehmender Säurekonzentration die Spannung $Pb : H_2$ und $PbO_2 : O_2$ stark ansteigt, mufs die Selbstentladung des Akkumulators, welche auf lokaler Wasserstoff- und Sauerstoffentw. beruht, bei steigender Säurekonzentration beschleunigt werden. Dies wird durch die Erfahrung bestätigt. (Z. f. Elektrochemie **5**. 533—39. 25/5. Göttingen. Inst. f. Elektrochemie.) Bodländer.

W. Spring, *Über die Lichtdurchlässigkeit verschiedener Lösungen.* (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **37**. 300—15. — C. **99**. I. 1267.) Roth.

W. N. Hartley u. **James J. Dobbie**, *Studium der Absorptionsspektra von Isatin,*

Carbostyrol und ihren Alkylderivaten in Beziehung zur Tautomerie. (J. Chem. Soc. London **75**. 640—61. — C. **99**. I. 788. Dublin. Royal College of Science.) POSNER.

D. Tommasi, *Lichterscheinungen, welche, durch Einwirkung gewisser Ammoniaksalze auf geschmolzenes Kaliumnitrit hervorgerufen werden.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 534—35. 5/6. — C. **99**. I. 1234.) HESSE.

R. Abegg und **G. Bodländer**, *Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik.* Es lassen sich die wichtigsten chemischen Eigenschaften, namentlich der anorganischen Verbb., ableiten aus der Stellung der Bestandteile der Verbb. in der elektrochemischen Spannungsreihe. Je gröfser die Elektroaffinität, d. h. die Energie ist, die aufgewendet werden mufs, um ein Element oder eine Gruppe aus dem Ionenzustand in den ungeladenen Zustand überzuführen, um so gröfser ist die Tendenz des Elementes oder der Gruppe, Verbb. zu bilden, die wss. Lsgg. von hoher Ionenkonzentration geben. Die chemischen Eigenschaften der Verbb. sind aber in hohem Grade von der Menge der Ionen abhängig, die sie in Berührung mit W. liefern; sie lassen sich angenähert ableiten aus den Elektroaffinitäten der Bestandteile. Die Fähigkeit, ionenreiche Lsgg. zu bilden, zeigt sich in grofser Löslichkeit bei hohem Dissociationsgrade. Die Abneigung gegen die B. ionenreicher Lsgg. zeigt sich entweder in geringer Löslichkeit oder bei grofser Löslichkeit in geringer Dissociation oder in der Fähigkeit der Verb., in komplexe Salze überzugehen.

Dafs die Löslichkeit um so kleiner ist, je geringer die Elektroaffinität der Anionen und Kationen ist, ist schon früher (Z. physik. Ch. **27**. 68; C. **98**. II. 848) gezeigt worden. Die Regel gilt nur bis zu einem gewissen Löslichkeitsgrade und kehrt sich dann um, so dafs bei den leichter löslichen Verbb. die Löslichkeit abnimmt, wenn die Elektroaffinität vom Anion oder Kation steigt. Der Dissociationsgrad hängt mit der Elektroaffinität der Bestandteile nur lose zusammen. Von dieser direkt abhängig ist die Ionenlöslichkeit. Der Dissociationsgrad ist aufser von der Ionenlöslichkeit auch von der Löslichkeit des undissociierten Anteils abhängig. Die letztere hängt nicht direkt von der Elektroaffinität der Ionen ab, wennschon sich auch hierfür gewisse Beziehungen ergeben, so dafs der Dissociationsgrad der gleiche bleiben kann, auch wenn die Elektroaffinitäten der Ionen sehr variieren. Für die Charakterisierung der Ionen ist die Ionenlöslichkeit weit wichtiger als der Dissociationsgrad.

Komplexe Verbb. entstehen meist aus einem Ion und einem Neutralteil. Als Neutralteil kann, wie z. B. in den Doppelcyaniden, ein Salz oder, wie in den Ammoniakverbb., Hydraten und den SS. vom Typus der Kieselwolframss., ein undissociierbarer Körper fungieren. Ist der Neutralteil ein Salz, so hängt die Neigung zur B. der komplexen Verb., resp. deren Festigkeit ab von den Elektroaffinitäten sowohl des Salzes als des Ions, an das sich dieses anlagert. Das einfache Ion, z. B. im Anion $Ag(\overline{CN})_2$ des Kaliumsilbercyanids, das Ion $\overline{CN}$, wird durch die Anlagerung des Neutralteils AgCN verstärkt; die Energie, die aufzuwenden ist, um das komplexe Ion $Ag(\overline{CN})_2$ zu entladen, ist gröfser als die Energie, mit der das Ion $\overline{CN}$ entladen wird. Die Vermehrung der Elektroaffinität durch die Anlagerung des Neutralteils ist um so gröfser, je geringer die Elektroaffinität des einfachen Ions ist. Daher rührt es, dafs komplexe Ionen um so leichter gebildet werden, je schwächer die einfachen Ionen sind, von Jodiden leichter als von Chloriden, von Edelmetallen leichter als von Alkalimetallen. Auch die Natur des Neutralteils bedingt die Festigkeit des Komplexes. Indem ein Salz, z. B. AgCN, Bestandteil eines Komplexes, z. B. $Ag(\overline{CN})_2$, wird, wird seine aktive Masse und dadurch seine Dissociation verringert. Solche Salze, die wegen geringer Elektroaffinität ihrer Ionen eine geringe Ionenlöslichkeit besitzen, werden auch ein grofses Bestreben zeigen, in komplexen Verbb. als

Neutralteil aufzutreten. Bei den komplexen Silbersalzen nimmt die Beständigkeit vom Doppelchlorid zum Doppelcyanid mit sinkender Elektroaffinität der Bestandteile des Neutralteiles ab. Daſs komplexe Kationen ziemlich selten sind, liegt daran, daſs Kationen im allgemeinen gröſsere Elektroaffinität besitzen als die Anionen, also eine geringere Tendenz, sich durch Anlagerung von Neutralteilen zu verstärken.

Von den nicht salzartigen Neutralteilen sind besonders Ammoniak und W. von Wichtigkeit. Das Ammoniak verstärkt nur Kationen, wie z. B. den Wasserstoff, unter B. von Ammonium; es verstärkt nur schwache Kationen, bildet also vorzugsweise mit Metallen von geringer Elektroaffinität, z. B. den Platinmetallen und dem dreiwertigen Kobalt, beständige Komplexe. Nur an Anionen lagern sich unter B. stärkerer Anionen die Anhydride von SS. an, also SiO_2, CrO_3, WO_3, MoO_3, B_2O_3 etc. Auch hier ist die Fähigkeit zur B. komplexer Ionen um so stärker, je schwächer das einfache Anion ist. Die meisten komplexen SS. entstehen aus sehr schwachen Anionen, z. B. aus dem der Kiesels., der Phosphors., der Bors. Man kann auch die zusammengesetzten Anionen als komplexe Ionen auffassen, z. B. das Anion $\overline{\overline{SO_4}}$ der Schwefels. als das an sich sehr schwache Anion $\overline{\overline{S}}$ des Schwefelwasserstoffs, welches durch Anlagerung von Sauerstoff als Neutralteil verstärkt wird. Das Fluor ist so stark, daſs es einer Verstärkung nicht fähig ist u. deshalb keine Sauerstoffss. giebt. Das schwächere Jod giebt beständigere Sauerstoffss. als das Chlor. Eine besondere Rolle als Neutralteil spielt das Wasser. Es scheint, daſs die Ionen zum Teil als Hydrate in den Lsgg. enthalten sind. Die Existenz und Beständigkeit der Ionenhydrate läſst sich nur unsicher aus der Existenz der festen Salzhydrate erkennen. Es ergiebt sich aber, daſs immer dann, wenn ein schwächeres Ion infolge der Ggw. eines stärkeren Ions in Lsg. erhalten wird, sich das schwächere durch Addition von W. verstärkt. Sind beide Ionen schwach, aber doch nicht so schwach, daſs die Löslichkeit oder die Dissociation sehr klein wird, so bilden sich ebenfalls Ionenhydrate. Es erklärt sich hieraus, daſs z. B. die schwächeren Natriumionen mehr wasserhaltige Salze bilden als die Kaliumionen, daſs Natriumjodid ein beständigeres Hydrat bildet als Natriumchlorid, etc. — Es wird durch die Berücksichtigung der Elektroaffinität die Möglichkeit geschaffen, das groſse Gebiet der komplexen Salze von einheitlichem Gesichtspunkt aus zu übersehen und die wichtigsten chemischen Eigenschaften der Verbb. der anorganischen Elemente aus der Affinität der Elemente zur Elektrizität abzuleiten. (Z. anorg. Ch. **20**. 453—99. Breslau u. Braunschweig.) Bodländer.

Anorganische Chemie.

O. Bütschli, *Über die Löslichkeit des Schwefels in Wasser und Glycerin.* Vf. fragte sich im Anschluſs an die von ihm entdeckte und von ihm und von Salomon (O. Bütschli, Untersuchungen über Strukturen, Leipzig bei Engelmann, 1898, bez. Z. Krystall. **30**. 605; C. **99**. I. 555) beschriebene Art der Verdampfung, Erstarrung und Krystallisation überschmolzener Schwefeltröpfchen, wie der nämliche Vorgang in W. oder Glycerin, also in Substanzen, in denen der Schwefel als unl. gilt, verlaufen möchte. Angefertigte Präparate zeigten, daſs sich an erstarrte Schwefeltröpfchen sehr bald feinste Krystallblättchen büschelig ansetzten, welche bei weiterem Wachstum benachbarte Tröpfchen erreichten, zum Erstarren brachten und darüber hinaus wuchsen. Infolge davon entstehen reizende strahlige Krystallgebilde, in denen die erstarrten und ausgewachsenen Tröpfchen gewissermaſsen in Reihen aufgespieſst erscheinen. Hiernach muſs der überschmolzene Schwefel unbedingt in W. und Glycerin l. sein. (Z. Krystall. **31**. 277—79. Heidelberg.) Hazard.

E. C. Szarvasy u. **C. Messinger**, *Über eine neue Verbindung von Arsen und*

Tellur. Die Vff. fanden bei der Untersuchung der Verbb., welche Arsen mit den Elementen der Sauerstoffgruppe bildet, eine Regelmäßigkeit in den Eigenschaften, welche zur Entdeckung eines neuen Tellurides führten. Die Differenz zwischen den Molekulargewichten der Reihe $As_2O_3 \cdot As_2S_3 \cdot As_2Se$ beträgt 15—16 Einheiten. Mit Hilfe dieser Differenz kann man die Formel der nächst höheren Tellurverb. zu As_8Te_3 berechnen. Dementsprechend wurden beide Komponenten in Verhältnis 8 As : 3 Te unter Druck zusammengeschmolzen und die Dampfdichte der neuen Verb. festgestellt. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 123—24. 11/5.; J. Chem. Soc. London **75**. 597—99. Juni.) Posner.

Harold B. Dixon u. **J. D. Peterkin**, *Die Einwirkung von Stickstoffoxyd auf Stickstoffperoxyd.* Frühere Unterss. haben übereinstimmend ergeben, dafs Stickstofftrioxyd, N_2O_3, in gasförmigem Zustand nicht existiert. Dies schlossen insbesondere Lunge u. Porschner (Z. anorg. Ch. **7**. 209; C. **94**. II. 771) daraus, dafs Stickstoffoxyd u. Stickstoffperoxyd zusammen nicht, wie erwartet, eine beträchtliche Kontraktion, sondern vielmehr eine geringe Expansion zeigen. Dies Ergebnis finden die Vff. bestätigt, aber sie finden, dafs eine beträchtliche Expansion auftritt, wenn Stickstoffoxyd mit Peroxyd und anderen indifferenten Gasen bei 27° gemischt wird. Diese Expansion stimmt überein mit derjenigen, welche sich für die Dissociation von Stickstoffperoxyd berechnet. Hieraus schliefsen die Vff., dafs Stickoxyd u. Peroxyd sich zu einem gewissen, begrenzten Betrage zu einer unbeständigen Verb. vereinigen, welche um so mehr dissociiert ist, je höher die Temperatur steigt. Das Verhalten der gemischten Gase gegen Reagenzien findet leicht Erklärung aus der Umkehrbarkeit der Gleichung $N_2O_3 = NO + NO_2$. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 115—18. 11/5.; J. Chem. Soc. London **75**. 613—30. Juni.) Posner.

Harold B. Dixon u. **E. J. Russell**, *Über die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff.* Schwefelkohlenstoff verbrennt in Luft unter Phosphoreszenz, ähnlich wie Phosphor, Schwefel etc. Diese Phosphoreszenz trat bei etwa 230° auf. Wirkliche Entzündung wurde nicht unter 232° beobachtet. CS_2 erleidet beim Durchleiten durch ein auf 400° erhitztes Rohr keine Zers. Durch heftigen Stofs explodiert Schwefelkohlenstoff, doch pflanzt sich die Explosion nicht durch den Dampf fort. Die Schnelligkeit der Explosion ist am gröfsten, wenn gerade der für die Verbrennung nötige Sauerstoff vorhanden ist. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 114. 11/5.; J. Chem. Soc. London **75**. 600 bis 613. Juni. Manchester.) Posner.

Harold B. Dixon, *Über den Vorgang der Verbrennung von Kohle.* Man nimmt gewöhnlich an, dafs bei der Verbrennung von Kohle direkt aus Kohlenstoff u. Sauerstoff Kohlens. entsteht, u. dafs Kohlenoxyd erst durch sekundäre Einw. von Kohlenstoff auf Kohlensäure gebildet wird. Vf. zeigt nun, dafs auch Kohlenoxyd gebildet wird, wenn man bei 500°, d. h. bei einer Temperatur, bei der Kohlens. nicht durch Kohle reduziert wird, Sauerstoff über Kohle leitet. Läfst man ein Gemisch von Sauerstoff, Stickstoff u. Kohlenoxyd langsam bei 500° über Kohle streichen, so bleibt zwar das Kohlenoxyd unverändert, und der gesamte Sauerstoff verbindet sich mit Kohle zu Kohlens., wie früher beobachtet worden ist; wendet man jedoch ein Gasgemisch von 20% CO und 80% O an und verlangsamt den Gasstrom stark, so vermehrt sich die im Endprod. vorhandene Kohlenoxydmenge. Hieraus läfst sich nicht folgern, dafs das primäre Prod. Kohlens. ist. Vf. meint, dafs sowohl die Moleküle CO als auch CO_2, welche bei 500° direkt gebildet werden, aus ihrer Bildungswärme genügend Hitze erhalten, um mit Sauerstoff, bezw. Kohle zu reagieren. Die Experimente von Baker (Phil. Trans. **179**. A. 571. 1888) sprechen dafür, dafs Kohle zunächst zu Kohlenoxyd verbrennt. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 118—19. 11/5.; J. Chem. Soc. London **75**. 630—39. Juni. Manchester. Owens College.) Posner.

S. **Tanatar**, *Percarbonate.* Durch Elektrolyse von Alkalicarbonatlsgg. haben CONSTAM und v. HANSEN (DRP. 91124; C. **97**. I. 1141) Percarbonate der Zus. $Me_2C_2O_6$ erhalten; der Vf. beobachtete, dafs, wenn man Na_2CO_3 oder K_2CO_3 in k. 3%ig. H_2O_2 löst und nach einigen Minuten mit A. fällt, sich eine andere Art von *Percarbonaten* bildet, welche dadurch charakterisiert sind, dafs sie oberhalb 100° wohl O u. H_2O, jedoch keine Kohlens. abgeben. — Wendet man auf 7,5 g Na_2CO_3 100 g wss. H_2O_2-Lsg. an, so scheidet A. ein Salz $Na_2CO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ ab, eine krystallin. M., die in W. allmählich in Soda und H_2O_2, bezw. $H_2O + O$, zerfällt; auf Zusatz von SS. entweicht CO_2, während die Fl. H_2O_2 enthält; HCl u. HJ werden oxydiert unter Ausscheidung des Halogens. — Nimmt man auf obige Sodamenge 200 g wss. H_2O_2-Lsg., so entsteht ein Salz der Formel $Na_2CO_4 + \frac{1}{2}H_2O_2 + H_2O$. — Das K-Salz scheint der Formel $K_2CO_4 + 3H_2O$ zu entsprechen, wurde jedoch nicht rein erhalten. — Die Percarbonate der Erdmetalle fallen als leicht zers. Ndd. aus. — Gegen die Annahme, dafs diese Percarbonate Doppelverbb. der Carbonate mit H_2O_2, welches die Stelle von Krystallw. vertreten würde, oder von Percarbonaten $Me_2C_2O_6$ mit Superoxyden sind, sprechen die Bildungsweise, das thermochemische Verhalten und der Umstand, dafs sich manche analoge Salze mit H_2O, jedoch nicht mit H_2O_2, verbinden u. umgekehrt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1544—46. 12/6. [25/5.] Univ.-Lab. Odessa.) STELZNER.

P. **Pierron**, *Über die Elektrolyse des Ammoniumthiosulfats.* An der Kathode entsteht bei verschiedenen Stromdichten immer nur Ammoniumsulfid. An der Anode entstehen Schwefel, Schwefels., schweflige S., Trithions. und Tetrathions. Dithions. und Pentathions. treten nicht auf. Die relative Menge des Schwefels steigt schnell mit der Stromdichte; die Schwefels. nimmt mit steigender Stromdichte langsam, die schweflige Säure kaum zu. Die Tetrathions. nimmt mit steigender Stromdichte ab, während die Menge der Trithions. mit der Stromdichte bald zu-, bald abnimmt. Die Unters. der Prodd. erfolgte nach der Methode von FORDOS und GÉLIS. Wenn die Tetrathions. durch direkte Addition aus zwei Resten S_2O_3K entstehen würde, würde ihre Menge ebenso wie die der Überschwefels. oder Überkohlens. mit der Stromdichte wachsen; da das nicht der Fall ist, kann man schliefsen, dafs sie durch Oxydation der Thioschwefels. mittels des bei der Elektrolyse der Schwefels. entstehenden Sauerstoffs gebildet wird. Die B. der Trithions. wird durch die Einw. der schwefligen S. auf die Thioschwefels. erklärt. (Bull. Soc. Chim. Paris **21**. 477—81. Lyon.) BODL.

V. **Thomas**, *Eigenschaften einiger gemischter Halogensalze des Bleies.* Die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1234. — C. **99**. II. 15) beschriebenen Erscheinungen, kann man auch bei Anwendung einer $PbBr_2$-Lsg. an Stelle der $PbCl_2$-Lsg. beobachten. Wird ein Überschufs von PbJ_2 angewandt, so scheiden sich zunächst Blättchen des Jodids aus, dann grünlichgelbe Nadeln des Bleibromjodids, $3\,PbBr_2 \cdot PbJ_2$. Die später ausfallenden Ndd. enthalten immer weniger Jod. Zuletzt scheidet sich reines $PbBr_2$ aus. Filtriert man den zuerst entstandenen Nd. von PbJ_2 nicht ab, so verändert er sich beim Abkühlen, die Blättchen verschwinden und werden allmählich durch die grüngelben Nadeln des Bromojodids ersetzt. Beim Erhitzen l. sich die Nadeln unter Zers. wieder auf, beim Abkühlen scheidet sich wieder PbJ_2 aus, und der Cyklus der Rkk. wiederholt sich von neuem. — Eine gesättigte $PbCl_2$-Lsg. verhält sich ebenso, das zuerst niedergeschlagene PbJ_2 wird schnell verändert, und die entstehenden Nadeln werden beim Erwärmen wieder zers. — Vf. interpretiert diese Erscheinungen mit der Annahme, dafs die gemischten Salze dissociiert sind. Hieraus würde auch erklärt, warum die B. der gemischten Salze in Ggw. etwas grofsen Überschusses des einen Bestandteils leichter ist.

Eine interessante Eigenschaft dieser Verbb. ist die, in allen Verhältnissen miteinander zu krystallisieren. Es ergiebt sich daraus, dafs ihre Zus. zwischen zwei Grenzen schwankt. HERTY und BOGGS (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 820; C. **97**.

II. 1136) betrachten diese Verbb. als isomorphe Mischungen. Da aber $PbCl_2$ und $PbBr_2$ orthorhombisch, PbJ_2 regulär krystallisiert, so kann Isomorphie nicht angenommen werden. Die vom Verf. begonnene Unters. des Krystallsystems dieser gemischten Bleisalze wird diese Frage aufklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1329—31 [29/5.*].) HESSE.

A. Stavenhagen, *Zur Kenntnis des Wolframs.* Die älteren Litteraturangaben über die Eigenschaften, speziell die Schmelzbarkeit, des *Wolframs* weichen stark von einander ab. Als der Vf. Wolframs. nach GOLDSCHMIDT mit Al reduzierte, erhielt er eine poröse Sinterm., welche eine *Wolframaluminiumlegierung* mit 2,6% Al darstellte. Dieselbe ist in SS., auch in. Königsw., fast ganz unl., wird aber von schm. KOH unter H-Entw. leicht aufgenommen; bei hochgesteigerter Temperatur verliert sie allmählich alles Al. — Einen *Wolframregulus* zu erhalten, gelang, als nach beendigter Reduktion mit Al auf der Schmelze Aluminiumblättchen unter Anwendung eines Sauerstoffgebläses verbrannt wurden. Das Metall zeigt krystallinische Struktur, sehr bedeutende Härte und auf frischer Bruchfläche eine nur wenig dunklere Farbe als Zink; von SS. und Königsw. wird es nicht angegriffen, in geschm. KOH löst es sich langsam; beim Erhitzen an der Luft läuft es nicht an; im elektrischen Flammenbogen ist es nicht schmelzbar; es leitet die Elektrizität schlecht u. besitzt die D. 16,6. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1513—16. 12/6. [25/5.] Anorgan. Lab. der Kgl. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

Organische Chemie.

E. E. Blaise, *Untersuchungen über die Synthese der α-α-Dimethylglutarsäure.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3]. **21**. 535—42. 5/6. — C. **99**. I. 873). HESSE.

E. E. Blaise, *Reduktion des Cyandimethylpropionsäureesters.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3]. **21**. 542—46. 5/6. — C. **99**. I. 873.) HESSE.

Henry J. Horstman Fenton und **Henry Jackson**, *Der krystallinische Glykolaldehyd.* Erhitzt man Dihydroxymaleïns. mit W., so spaltet sie sich in Glykolaldehyd und CO_2: $C_4H_4O_6 = C_2H_4O_2 + 2CO_2$. Bei der früher beschriebenen (J. Chem. Soc. London **71**. 376; C. **97**. I. 804) Polymerisation dieses Aldehyds zu einer Hexose bildet sich als Nebenprod. eine krystallinische Substanz, die unter gewissen Bedingungen (bei 50—60° u. Abdestillieren des W. im Vakuum) in größerer Quantität erhalten werden kann. Dieselbe ist reiner Glykolaldehyd. Farblose, durchsichtige schiefe Platten; F. 95—97°, von süßem Geschmack; sll. in k. W. u. A., wl. in Ä. Dieser ist in krystallin. Zustand wahrscheinlich bimolekular, geht aber beim Stehen in Lsg. in die einfache Form über. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 119—20. 11/5.; J. Chem. Soc. London **75**. 575—79. Juni. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) POSNER.

V. Masson, *Über die Rektifikation und Konservierung des Chloroforms zur Anästhesierung.* Die Rektifikation des Chlfs. besteht in Waschen desselben mit dest. W., darauf 2—3tägiger Behandlung mit 2,5%iger Schwefels., dann 3—4tägiger Behandlung mit 3%iger Lauge, wiederum Waschen mit dest. W., Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium und Zusatz von Mohnöl, schliefslich Dest. Das dest. Chlf. wird in geaichten Gefäfsen mit 2‰ A.-Zusatz aufbewahrt. Der A. mufs rein u. absolut sein. Das so hergestellte Chlf. sd. bei 61°; der A. verändert den Kp. nicht. Die Aufbewahrung des Chlf. mufs in Gefäfsen mit gut eingeriebenen Stöpseln geschehen, welche man mit einer Chromatgelatine dichten soll. (J. Pharm. Chim. [6.] **9**. 568—72. 15/6.) PROSKAUER.

Ernest Charon, *Über den Crotonaldehyd.* Die vorliegende Arbeit, über deren Inhalt bereits früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 533; C. **96**. I. 798; Bull.

Soc. Chim. Paris [3] **15**. 390; C. **96**. I. 992; C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 123. 250; C. **96**. II. 475. 576; C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 736; C. **99**. I. 965) zum Teil berichtet worden ist, zerfällt in fünf Teile.

Der I. Teil behandelt die Geschichte des Crotonaldehyds und die Darstellungsmethoden nach LIEBEN (Monatshefte f. Chemie **13**. 513; C. **92**. II. 457) u. nach NEWBURY und ORNDORFF (Monatshefte f. Chemie **13**. 515; C. **92**. II. 457). Der Vergleich beider Methoden ergiebt, daſs im Laboratorium das Verf. von NEWBURY und ORNDORFF vorzuziehen ist, während in der Industrie bei Anwendung von Autoklaven das Verf. von LIEBEN vorteilhaft eingerichtet werden kann. Bezüglich der Rektifikation des Crotonaldehyds bemerkt der Vf., daſs er das Trocknen des Aldehyds in der Wärme möglichst vermieden, das Prod. mit einer LE BEL-Röhre destilliert und die Fraktion Kp. 98—108° zu seinen Unterss. angewandt habe.

II. Teil. Oxydation des Crotonaldehyds (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 533; C. **96**. I. 798).

III. Teil. Reduktion des Crotonaldehyds (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 390; C. **96**. I. 992; C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 123; C. **96**. II. 475).

IV. Teil. Crotonalkohol. Der durch Reduktion von Crotonaldehyd mit Zink-Kupferpaar oder dem Zink-Platinpaar dargestellte *Crotonalkohol*, *Crotonylalkohol*, *(Butan-2-ol-1)*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2OH$, ist eine farblose, ölige Fl. von stechendem Geruch, Kp. 117—118°, D°. 0,8726, l. in 6 Vol. W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., erstarrt nicht bei —30°, giebt bei Einw. von Br in Chlf.-Lsg. unter Kühlung in einer Kältemischung *Dibrombutylalkohol (Dibrom-2,3-butanol-1)*, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2OH$, farblose Prismen, F. 32°, l. in W., ll. in A., Ä., Chlf., PAe. bei gewöhnlicher Temperatur, scheidet aber beim Abkühlen aus der Lsg. zum gröſsten Teil aus. — *Crotonylchlorid (Chlor-1-buten-2)*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2Cl$, entsteht beim Behandeln des A. mit 5—6 Vol. konz. HCl, farblose, bewegliche, stechend wie Allylchlorid riechende Fl., unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Bzl., Kp. 77°, D°. 0,9491. — *Trichlorbutan (Trichlor-1,2,3-butan)*, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$, entsteht beim Behandeln der Lsg. des Crotonylchlorids in Chlf. mit Chlor unter Abkühlung, farblose, angenehm ätherisch riechende Fl., Kp_{32}. 79—80°, D°. 1,3241, unl. in W., l. in A., Ä., Chlf. — *Chlordibrombutan* (*Chlor-1-dibrom-2,3-butan*), $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Cl$, farblose, campherartig riechende Fl., Kp_{15}. 93—94°, D°. 1,9478. — *Crotonylbromid* (*Brom-1-buten-2*), $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2Br$, aus Crotonalkohol und HBr gewonnen, stechend riechende, bewegliche Fl., Kp. 102—103°, D°. 1,3119, unl. in W. — Erhitzt man Crotonylbromid mit K-Formiat auf 160—180°, so entsteht *Divinyl*, $CH_2 : CH \cdot CH : CH_2$, dessen B. an der Hand stereochemischer Formeln vom Vf. erklärt wird. Bei Einw. von Zinkstaub in Ggw. von verd. A. auf Crotonylbromid entsteht der KW-stoff $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, desgleichen bei Einw. des Zink-Kupferpaars in essigsaurer Lsg. — *Dichlormonobrombutan* (*Brom-1-dichlor-2,3-butan*), $CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CH_2Br$, farblose Fl. von angenehm äth. Geruch, Kp_{21}. 87—88°, D°. 1,6302, unl. in W. — *Tribrombutan* (*Tribrom-1,2,3-butan*), $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, angenehm campherartig riechende Fl., Kp_{21}. 113—114°, D°. 2,2195, unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf.

Crotonyljodid, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2J$, durch Behandeln von Crotonalkohol mit 5 Tln. rauch. HJ dargestellt, farblose, am Licht dunkelrot werdende Fl., Kp_{50}. 61 bis 62°, Kp. 132—133° (geringe Zers.), D°. 1,6823. — *Dicrotonyldijodid* (*Dijod-6-7-okten-2*), $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CHJ \cdot CH_3$, bildet sich beim Stehen oder beim Erhitzen von Crotonyljodid oder bei der Addition von J an den KW-stoff, welcher bei Einw. des Zink-Kupferpaares auf die Halogenderivate des Crotonalkohols in wss.-alkoh. Lsg. entsteht, feine, unter 100° sublimierbare Nadeln, schm. beim schnellen Erhitzen auf 155° und destilliert alsdann schnell.

Bei der Einw. von H_2SO_4 auf Crotonalkohol unter Abkühlen wird Crotonyloxyd (vgl. unten) und *Crotonylsulfonsäure* erhalten. Bei Einw. von organischen SS. ent-

stehen die zum Teil bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **123**. 250; C. **96**. II. 576) beschriebenen Ester: *Crotonylformiat*, CH_3·CH : CH·CH_2O·CHO, stechend riechende Fl., Kp. 108—109°, D°. 0,9301. — *Crotonylacetat*, CH_3·CH : CH·CH_2O·CO·CH_3, angenehm riechende Fl., Kp. 128—129°, D°. 0,9338, wl. in W., ll. in organ. Lösungsmitteln. — *Crotonylpropionat*, CH_3·CH : CH·CH_2O·CO·C_2H_5, angenehm riechende, farblose Fl., Kp. 147—148°, D°. 0,9339. — Über Crotonylisobutyrat, C_4H_7O·CO·C_3H_7, und Crotonylisovalerianat, C_4H_7O·CO·C_4H_9, vgl. l. c. — *Methylcrotonyläther*, C_4H_7·O·CH_3, aus Crotonylbromid und Na-Methylat erhalten, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 79°, D°. 0,8035, swl. in W. — *Crotonyläthyläther*, farblose, leicht bewegliche, eigenartig riechende Fl., Kp, 99°, D°. 0,8206. — *Crotonyloxyd*, C_4H_7·O·C_4H_7, farblose Fl., Kp. 143—145°, D°. 0,8895. — *Dibrombutyläthyläther*, CH_3·CHBr·CHBr·CH_2·C_2H_5, farblose, stechend campherartig riechende Fl., Kp_{20}. 116 bis 117°, D°. 1,7001. — *Crotonylsulfid*, $(C_4H_7)_2S$, farblose, unangenehm riechende Fl. von brennendem Geschmack, Kp_{60}. 106—108°, Kp. 186—187°, D°. 0,9032. — *Crotonylisosulfocyanat*, C_4H_7NCS, farblose Fl. von ausgesprochenem Rettiggeruch und brennendem Geschmack, Kp_{60}. 83—85°, D°. 0,9927, das höhere Homolge des Senföls. — *Crotonylthioharnstoff*, C_4H_7·NH—C : S(NH_2), weiße Krystalle, F. 105°, ll. in h. W., wl. in k. W.

Dicrotonyl (*Oktandiën-2,6*), CH_3·CH : CH·CH_2·CH_2·CH : CH·CH_3, wird am besten (mit ca. 40°/$_0$ Ausbeute) durch Einwirkung von Zinkstaub oder des Zinkkupferpaares auf Crotonylbromid erhalten; farblose, wie die niederen homologen Propenyl-KW-stoffe riechende Fl., Kp. 117—119°, leichter als W., lösl. in organischen Lösungsmitteln.

V. Teil. *Dipropenylglykol* (*Oktadiën-2,6-diol-4,5*), CH_3·CH : CH·CH(OH)·CH(OH)·CH : CH·CH_3, wird in grofser Menge bei der Reduktion des Crotonaldehyds gewonnen, farbl. Fl., Kp_9. 120—122°, Kp. 230° unter Zers., D°. 0,9833, l. in W. in allen Verhältnissen, ll. in A., Ä., Chlf. — *Dipropenylglykoldiacetat*, CH_3·CH : CH(O·CO·CH_3)·CH(O·CO·CH_3)·CH : CH·CH_3, farblose Fl., Kp_{19}. 149—150°, Kp. 250° unter partieller Zers., D°. 1,0170. — *Dipropenylglykoltetrabromid* (*Tetrabrom-2,3,6,7-oktandiol-4,5*), CH_3·CHBr·CHBr·CH(OH)·CH(OH)·CHBr·CHBr·CH_3, entsteht beim Bromieren in zwei isomeren Formen, F. 123° u. F. 171°. Letztere ist leichter l. in Bzl. oder Chlf. als die erstere. Da die Formel sechs as. C-Atome aufweist, so ist die B. zahlreicher isomerer Verbb. möglich. Es wurden aber nur die obigen zwei Isomeren isoliert. — *Dipropenylglykoldiacetattetrabromid*, CH_3·CHBr·CHBr·CH(O·CO·CH_3)·CH(O.CO.CH_3).CHBr.CHBr.CH_3. Die Bromierung der Tetraacetylverb. gelingt nicht, dagegen führt die Acetylerung des Dipropenylglykoltetirabromids mit ausgezeichneter Ausbeute zu obigem Bromid, welches aus A. in farbl. Prismen, F. 141°, unl. in W., fast unl. in k. A., ll. in w. A. krystallisiert. — Bei der Behandlung des Dipropenylglykols mit unterchloriger S. wurde eine *Verbindung* $C_8H_{16}Cl_2O_4$, farblose Blättchen, F. 222—223°, fast unl. in k. W., A. u. Ä., ll. in h. W., flüchtig mit Wasserdämpfen bei vermindertem Druck, erhalten. Die Verb. ist als ein Dichlorhydrin eines sechsatomigen A. zu betrachten. — Bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Verb. $C_8H_{16}Cl_2O_4$ wird eine *Tetraacetylverbindung*, $C_{16}H_{24}O_8Cl_2$, kleine Prismen, F. 217°, gewonnen. — Verss., das Dichlorhydrin und Dibromhydrin des Dipropenylglykols zu erhalten, ergaben kein glattes Resultat. Dafs das Dipropenylglykoldichlorhydrin bei einigen Versuchen entstanden war, ergab sich aber daraus, dafs bei der Behandlung des unreinen Reaktionsprod. mit Zinkstaub oder mit dem Zinkkupferpaar in wss.-alkoh. Lsg. ein leicht verharzender KW-stoff, das Dimethyltrivinyl, CH_3·CH : CH·CH : CH·CH : CH·CH_3, entstand.

Aus der Gesamtheit seiner Unterss. erwähnt zum Schlufs der Vf. folgende bemerkenswerte Schlufsresultate: 1. Das Zinkkupferpaar ist auf gesättigte Aldehyde und Ketone ohne jede Einw., giebt dagegen mit ungesättigten Aldehyden und

Ketonen **nur** den entsprechenden ungesättigten A. und **nicht** den gesättigten A. — 2. Die Verbb. mit vier C-Atomen u. einer doppelten Bindung zwischen dem α- und β-C-Atom geben leicht Verbb. mit acht C-Atomen. (Ann. Chim. Phys. [7] **17**. 197 bis 288. Juni.) HESSE.

Edward Divers u. **Masataka Ogawa**, *Äthylammoniumsulfit*. (J. Chem. Soc. London **75**. 533—37. — C. **99**. I. 1162.) POSNER.

Edward Divers u. **Seihachi Hada**. *Äthylammoniumselenit und die Nichtexistenz der Amidoselenite (Selenosamate)*. (J. Chem. Soc. London **75**. 537—41. — C. **99**. I. 1162.) POSNER.

E. Gregoire de Bollemont, *Untersuchung einiger Oxymethylenderivate der Cyanessigäther*. Bei der Einw. von Amylformiat bei 100° auf Natriumcyanessigester entsteht ein Na-Salz in Form eines durch rote, ölige Beimengungen gefärbten Krystallpulvers. Beim Ansäuern der wss. Lsg. wurde der freie Ester nicht erhalten, dagegen durch Umsetzung mit $BaCl_2$ das Ba-Salz, $\left((CN)C<^{CHO}_{CO_2C_5H_{11}}\right)_2Ba$, Blättchen, ll. in A., swl. in Ä. — Ag-Salz, weifses Krystallpulver, wl. in W. — Vf. **nimmt** für den bei obiger Rk. entstehenden Formylcyanessigsäureamylester die Oxymethylenform und nicht die Formel I. an. Die erstere Konstitution ergiebt sich aus den folgenden Unterss.: Läfst man nach CLAISEN (LIEBIG's Ann. **297**. 1—98; C. **97**. II. 833. 889) Orthoameisenäther u. Essigsäureanhydrid auf Amylcyanacetat einwirken, so entsteht *Äthoxymethylencyanessigsäureamylester* (II.), ölige Fl., Kp_{35}. 211°, welche beim Behandeln mit Barythydrat ein Ba-Salz giebt, welches mit obigem Ba-Salz des Formylcyanessigsäureamylesters identisch ist. — Der *Äthoxymethylencyanessigsäureäthylester* krystallisiert in weifsen Nadeln, F. 52°, sll. in A. u. Ä. und giebt in gleicher Weise das Ba-Salz. — *Äthoxymethylencyanessigsäuremethylester* krystallisiert in langen Tafeln, F. 34°, sll. in A.

I. $H\cdot CO\cdot CH<^{CN}_{CO_2R}$ II. $CN\cdot C<^{CHOC_2H_5}_{CO_2C_5H_{11}}$ III. $CN\cdot C<^{CHOCH_3}_{CO_2CH_3}$

In gleicher Weise wirkt Orthoameisensäuremethylester auf die Cyanessigester ein. Hierbei werden erhalten: *Methoxylenmethylencyanessigsäuremethylester* (III.), feine Nadeln, F. 88°, und *Methoxymethylencyanessigsäureäthylester*, rhombische Tafeln, F. 99°. Die Methoxy- und Äthoxymethylenverbb. geben **eine** Reihe von Ba-Salzen, Oxymethylenderivaten, Amidoverbb. etc., welche später beschrieben werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1338—41. [29/5.*] Nancy. Lab. von HALLER.) HESSE.

Gustaf Hellsing, *Über das Chrysean*. Das *Chrysean*, $C_4H_5N_3S_2$, wurde von WALLACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 902) durch Einleiten von H_2S in eine gesättigte wss. KCN-Lsg. erhalten; da der Vf. das gleiche Prod. auch aus Thioformamid und konz. KCN-Lsg. darzustellen vermochte, so ergiebt sich die Konstitution des Chryseans wie folgt:

$$H\cdot CS\cdot NH_2 + HCN = H\cdot C(CN)(SH)\cdot NH_2$$
$$2H\cdot C(CN)(SH)\cdot NH_2 = NH_3 + HC(CN)(SH)\cdot NH\cdot CH(CN)\cdot SH \text{ (Chrysean)}.$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1497—98. 12/6. [17/5.] Univ.-Lab. Upsala.) STELZNER.

A. J. J. Vandevelde, *Untersuchungen über die Phenoxyessigsäure. Bromierung der Phenoxyzimmtsäure*. Bei der Bromierung des Phenylesters der Phenoxyessigs. tritt das Brom in den Benzolkern der Phenoxygruppe, und zwar in p-Stellung ein. Es wird nun untersucht, ob die Bromierung der Phenoxyzimmts. in analoger Weise verläuft. Es sollte auch das Phenoxyacetophenon nach dieser Richtung untersucht werden, doch entsteht es nur in so schlechter Ausbeute, dafs dies aufgegeben werden mufste. *Phenoxyacetophenon*, $C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$, entsteht aus Phenoxyacetyl-

chlorid u. Bzl. oder aus Natriumphenolat und ω-Chloracetophenon. Sirupartige Fl. vom Kp. 255—257°. Der für die Unters. benutzte *Phenoxyzimmtsäureäthylester*, $C_6H_5CH = C(OC_6H_5)\cdot COOH$, entsteht vermittelst Äthylschwefels. u. ist eine siruppartige Fl. vom Kp. 220—223° u. unl. in W. Die Bromierung dieses Esters lieferte jedoch keine Resultate. Bei der Bromierung der freien S. wurde nicht, wie zu erwarten, ein Tribromprod., sondern nur eine Monobromverbindung, $C_{15}BrH_{11}O_3$ (Kryst. aus Bzl.), vom F. 191° erhalten. Dieselbe erwies sich identisch mit der *p-Bromphenoxyzimmtsäure*, die direkt durch mehrstündiges Erhitzen (280°) von p-bromphenoxyessigsaurem Natrium u. Benzaldehyd bei Ggw. von Essigsäureanhydrid entsteht. Dieselbe hat die Konstitution $C_6H_4BrO\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot COOH$ und bildet Krystallflittern (aus Bzl.) vom F. 191°. (Bull. Acad. roy. Belgique **1899**. 204—11. [Febr.] Gent. Chem. Lab. d. Univ.) Posner.

S. B. Schryver, *Die Darstellung saurer Phenolsalze zweibasischer Säuren.* Wenn man das Natriumsalz eines Phenols bei Ggw. einer indifferenten Fl. mit dem Anhydrid einer organischen zweibasischen S. behandelt, findet folgende Rk. statt:

$$-R{<}^{CO}_{CO}{>}O + XONa = O{<}^{COOX}_{COONa}.$$

Man löst den Phenol in der 10-fachen Menge Xylol auf, stellt das Natriumsalz durch Einführen von metallischem Natrium dar und fügt das Anhydrid zu. Beim Stehen scheidet sich das Natriumsalz aus; es wird durch Lösen in W. von dem Xylol getrennt u. aus der wss. Lsg. die S. durch eine Minerals. gefällt. Es wurden dargestellt. *Saures Phenolcamphorat*, $CO_2H\cdot C_8H_{14}CO_2(C_6H_5)$, F. 100°. — *Saures Thymolsuccinat*, $CO_2H\cdot C_2H_4CO_2C_{10}H_{14}$, F. 121—122°. — *Saures Thymolphtalat*, $CO_2H.C_8H_4.CO_2.C_{10}H_{14}$, F. 132,5°. — *Saures Thymolcamphorat*, $CO_2H.C_8H_{14}.CO_2.C_{10}H_{14}$, F. 89°. — *Saures Guajakolsuccinat*, $CO_2H.C_2H_4.CO_2.C_6H_4.OCH_3$, F. 75°. — *Saures Guajakolcamphorat*, $CO_2H.C_8H_{14}.CO_2.C_6H_4.OCH_3$, F. 112°. — *Neutrales Guajakolcamphorat*, $CH_3O.C_6H_4.CO_2.C_8H_{14}.CO_2.C_6H_4.OCH_3$, F. 124°. — *Saures β-Naphtolcamphorat*, $CO_2H.C_8H_{14}.CO_2.C_{10}H_7$, F. 120—121°. — *Saures Eugenolcamphorat*, F. 115,5°. — *Carvacrolcamphorat*, Sirup. Die Rk. ist nicht allgemein durchführbar. o- und p-Nitrophenole liefern keine Salze, dagegen existiert *m-Nitrophenolcamphorat*, $CO_2H\cdot C_8H_{14}.CO_2.C_6H_4NO_2$, F. ca. 115°.

Von anderen substituierten Phenolen reagieren p-Bromphenol und 2,4-Dibromphenol leicht mit Camphersäureanhydrid unter B. der *Salze* $CO_2H.C_8H_{14}.CO_2.C_6H_4Br$ u. $CO_2H.C_8H_{14}.CO_2.C_6H_3Br_2$, vom F. 111°, bezw. 173°; diorthosubstituierte Phenole dagegen nicht. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 121—22. 11/5.) Posner.

Albert Morel, *Darstellung gemischter Äthylphenylphosphate.* Da die Verbb. $POCl_3$ u. $COCl_2$ manche ähnliche Rkk. zeigen, hat Vf. die gemischten Phenylalkylphosphate dargestellt, um sie mit den entsprechenden Carbonaten zu vergleichen. Die gemischten Phosphate wurden gewonnen: 1. durch Einw. von Na-Äthylat auf Phenylchlorphosphate. 2. Durch Einw. von Na-Phenolat auf Äthylchlorphosphate. 3. Durch Einw. der Alkohole oder Alkoholate auf Triphenylphosphat. — Die Phenylchlorphosphate wurden nach dem Verf. von Jacobsen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 1521) durch Erhitzen von Phenol mit $POCl_3$ dargestellt. Läßt man Monophenyldichlorphosphat auf absoluten Alkohol einwirken, so erhält man Chlorphenyläthylphosphat, $Cl\cdot PO{<}^{OC_2H_5}_{OC_6H_5}$, welches im Vakuum nicht unzersetzt destilliert werden kann und beim Kochen mit W. in *Äthylphenylphosphorsäure* (I.), sirupöse Fl., verwandelt wird. — Ba-Salz, $Ba(PC_8H_{10}O_4)_2$, weiße Krystalle, l. in w. A. — Pb-Salz, $Pb(PC_8H_{10}O_4)_2$, weißes Krystallpulver. — Na-Salz, $PC_8H_{10}O_4Na$, ll. in W.

Äthylphenylphosphamin (II.), entsteht bei Einw. von NH_3 auf Chlorphenyläthylphosphat, weiße Krystalle, F. 133°, ll. in A., wl. in W., Ä., Chlf. — *Äthylphenylphosphanilin* (III.), durch Versetzen der alkoh. Lsg. von Chloräthylphenylphosphat

$$\text{I. } HO\cdot PO{<}^{OC_2H_5}_{OC_6H_5} \qquad \text{II. } NH_2\cdot PO{<}^{OC_2H_5}_{OC_6H_5} \qquad \text{III. } C_6H_5\cdot NH\cdot PO{<}^{OC_2H_5}_{OC_6H_5}$$

mit 2 Mol. Anilin dargestellt, weiße Nadeln (aus 95%ig. A.), F. 143° (korr.), ll. in w. A., wl. in k. A., swl. in W., Ä., Chlf. — Erhitzt man Chlorphenyläthylphosphat mit A., so entsteht *Phenetol*, desgl. beim Erhitzen von Chlordiphenylphosphat mit A. Das bei Einw. von 1 Mol. Na-Äthylat auf Dichlorphenylphosphat entstehende gemischte *Diäthylmonophenylphosphat*, $C_6H_5O\cdot PO(OC_2H_5)_2$ (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 1023; C. **99**. I. 205) ist ein farbloses Öl, Kp_{70}. 200—230°, Kp_{18}. 146 bis 162°, D^0. 1,1487. — Bei Einw. von 1 Mol. Na-Äthylat auf Chlordiphenylphosphat wird *Diphenylmonoäthylphosphat* (vgl. l. c.) erhalten, farbloses Öl, Kp_{60}. 240—263°, Kp_{18}. 211—221°, Kp_{14}. 208—220°, D^0. 1,2113. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 491 bis 497. 20/5. Lab. v. Cazeneuve.) Hesse.

John Theodore Hewitt u. **Arthur Ernest Pitt**, *Die Kondensation von Oxalsäure mit Resorcin.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. **99**. I. 1163.) *Säure* $C_{20}H_{14}O_7$. Kleine Krystalle, beim Verdunsten der alkoh. Lsg. ll. in A. und *Anilin*, l. in Ä., Eg. und Amylalkohol, wl. in Chlf., Bzl., unl. in CS_2 und PAe. Natriumsalz, sll. in W. u. A. Mit zahlreichen Metallsalzen giebt die S. Ndd. Kocht man 3 g S. mit 15 g Essigsäureanhydrid 2½ Stdn. und gießt in Xylol, so erhält man das *Triacetyllakton*, $C_{20}H_9O_6(COCH_3)_3$. Kocht man 2 g S. mit 2 g Natriumacetat und 6 g Essigsäureanhydrid und gießt in 95%igen A., so entsteht die *Triacetylsäure*, $C_{20}H_{11}O_7(COCH_3)_3$. Kleine Krystalle aus Eg., sll. in Chlf., l. in Eg., A., wl. in Ä., Bzl. und unl. in CS_2 u. PAe. Führt man die Acetylierung bei Ggw. von Zinkstaub aus, so entsteht das *Tetracetyllakton*, $C_{20}H_{10}O_6(COCH_3)_4$. Kleine Krystalle aus Chlf.-Bzl., die an der Luft schnell rot werden. Bei einstündigem Kochen der S. mit dem fünffachen Gewicht Benzoylchlorid entsteht die *Benzoylverbindung* $C_{14}H_7O_5\cdot COC_6H_5$. Gelbes, krystallinisches Pulver, aus Chlf.-A. Fügt man feingepulverte S. zu gut gekühlter Salpeters. vom D. 1,42 und gießt nach 5 Stdn. in W., so erhält man das *Nitrolakton*, $C_{20}H_{10}O_6(NO_2)_2$, ll. in A. u. Eg., wl. in Ä., unl. in Chlf. u. KW-stoffen. *Triacetyldinitrolakton*, $C_{20}H_7O_6(NO_2)_2(COCH_3)_3$, bildet sich beim Kochen der Nitroverb. mit Essigsäureanhydrid u. Eingießen in Xylol. Kleine, hellrote Krystalle, sll. in Anilin und Aceton, l. in Eg. u. A., wl. in Chlf., unl. in CS_2, Ä. u. KW-stoffen. Läßt man die doppelte Menge Brom auf eine Suspension der S. in Eg. einwirken, so fällt mit W. die *Tetrabromsäure*, $C_{20}H_{10}Br_4O_7$, sll. in Aceton, A., l. in Eg., wl. in Chlf. und KW-stoffen. Die Lsg. des Natriumsalzes giebt purpurrote Ndd. mit den Salzen der Schwermetalle. (J. Chem. Soc. London **75**. 518—27. Juni. East London Technical College.) Posner.

R. Möhlau, *Über eine neue Reaktion der p-Chinone und der p-chinoiden Verbindungen* (mitbearbeitet von **V. Klopfer**). (Vortrag, gehalten auf der Naturf.-Vers. zu Düsseldorf; Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1898**. II. 91. — C. **98**. II. 1015.) Posner.

E. Erlenmeyer jun., *Über die Entstehung eines Oxylaktons bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Brenztraubensäure.* Aus Brenztraubens., $CH_3\cdot CO\cdot COOH$, und Benzaldehyd erhielten Claisen u. Claparède (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2472) als Hauptprod. Cinnamylameisens., $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COOH$; sättigt man jedoch ein Gemisch von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Brenztraubens. unter guter Kühlung mit HCl und überläßt dasselbe 3 Tage sich selbst, so bildet sich vornehm-

lich — analog wie nach ERLENMEYER u. KNIGHT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2222; C. **94**. II. 676) aus Benzaldehyd u. Phenylbrenztraubens. ein Oxolakton entsteht — *α-Oxo-β-benzyliden-γ-phenylbutyrolakton*, $C_6H_5 \cdot CH : C$——$CH \cdot C_6H_5$ / $OC \cdot CO \cdot O$. Gelbe, nach BRÜHNS monokline Krystalle aus Eg. oder $CHCl_3$, F. 167°; l. in Bzl., A.; fast unl. in Ä., Lg., W.; vereinigt sich in $CHCl_3$ mit Br zu einem in Nadeln vom F. 135° krystallisierenden Additionsprod., neben welchem auch noch ein sich bei 209° zers. Körper entsteht. Durch Erwärmen mit Alkali oder Salpeters. wird aus dem Oxolakton Benzaldehyd abgespalten; die Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ ergiebt Oxals.; von Alkalien in der Kälte bilden sich Salze der *α-Oxo-β-benzyliden-γ-oxy-γ-phenylbuttersäure*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(: CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot COOH$. — Na-Salz, $C_{17}H_{13}O_4Na + 4H_2O$. Flache Nädelchen aus wenig W., die im Vakuum 2 Mol., bei 100° alles Krystallw. abgeben. — Ba-Salz, $(C_{17}H_{13}O_4)_2Ba$. Amorpher, in W. wl. Nd. — Ag-Salz, $C_{17}H_{13}O_4Ag$. Gelatinöse Fällung, die allmählich körnig wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1450—55. 12/6. [Mai]. Strafsburg i. E.) STELZNER.

August Klages, *Über das Dihydroanethol*. In Phenoläthern verhalten sich die isomeren Propylenreste $CH : CH \cdot CH_3$ und $CH_2 \cdot CH : CH_2$ gegen Reduktionsmittel verschieden; der erstere wird durch Na + A. leicht, der letztere nicht reduziert; ob dies allgemein bei Benzolderivaten der Fall ist, will der Vf. in nächster Zeit untersuchen. — Während das *Esdragol*, $(CH_2 \cdot CH : CH_2)^1 \cdot C_6H_4(OCH_3)^4$ (zu 40% im Esdragonöl enthalten, Kp. 214—215°), von Na + A. nicht verändert wird, geht das isomere *Anethol*, $(CH_3 \cdot CH : CH)^1 \cdot C_6H_4(OCH_3)^4$, hierbei leicht in den *Methyläther* des *p-n-Propylphenols*, $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)^1 \cdot C_6H_4(OCH_3)^4$, über; dünnfl., leicht flüchtiges Öl von anhaftendem Anisgeruch; D^0_4. 0,956, $D^{16,8}_4$. 0,946, Kp_{760}. (korr.) 215—216°. Gab beim Erhitzen mit HJ + rotem P auf 180° *p-n-Propylphenol*, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot OH$; D^0_4. 1,089, Kp. 230—232°. — Liefert mit Brom ein *Tribrompropylphenol*, $C_3H_7 \cdot C_6HBr_3 \cdot OH$; glänzende Nädelchen aus Lg., F. 56°; ll. in A., Eg. — Während Anethol von konz. Schwefels. verharzt wird, geht aus dem Propylphenoläther hierbei eine *p-Propylphenolmethyläthersulfos.*, $C_3H_7 \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot OCH_3$, hervor; Nadeln mit 1 Mol. H_2O, die bei 95—96° schm. und durch Umlösen aus konz. Schwefels. derbere wasserfreie Nadeln vom F. 120—122° ergeben. — Ba-Salz, $(C_{10}H_{13}SO_4)_2Ba$, warzenförmige, in h. W. sll. Gebilde. — Chlorid, $C_{10}H_{13}O \cdot SO_2Cl$, Öl. — Amid, $C_{10}H_{13}O \cdot SO_2 \cdot NH_2$, glasglänzende Nadeln aus verd. A., F. 133°. — Das von LANDOLPH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 145) aus Anethol u. Borfluorid dargestellte *Dihydroanethol* enthält vielleicht einen reduzierten Benzolkern. — Analog dem Anethol liefs sich das *Asaron*, $(CH_3O)_3{}^{2,4,5}C_6H_2(CH : CH \cdot CH_3)^1$ (GATTERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 289; C. **99**. I. 608), mit Na + A. glatt in den *1-Propyloxyhydrochinontrimethyläther*, $(CH_3O)_3{}^{2,4,5}C_6H_2(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)^1$, umwandeln; unter 0° schm. Krystallm., bezw. geruchloses, ziemlich dünnfl. Öl; D^{16}_4. 1,038, Kp_{18}. 159—160°, Kp_{760}. 258—260°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1436—41. 12/6. [10/5.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

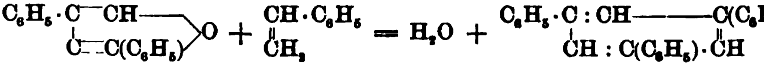
August Klages, *Über die Abspaltbarkeit von Substituenten aus dem Benzolkern.* I. **A. Klages** und **G. Lickroth**: *Das Verhalten des Ketonrestes und der Carboxylgruppe.* Die schön krystallisierenden Verbb. aus aromatischen Ketonen und Orthophosphors., die von KLAGES und ALLENDORFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1298; C. **98**. II. 202) dargestellt worden sind, kann man, wie auch die im folgenden beschriebenen, als Phosphorsäureester von Orthoketonen, $RR'C(OH)_2$, auffassen u. demgemäfs $RR'C(OH).O.PO(OH)_2$ formulieren. Die B. dieser Körper — denen auch analoge Arsensäureabkömmlinge entsprechen — erfolgt bei allen fettaromat. Ketonen, mit Ausnahme von solchen, deren CO-Gruppe sich zwischen zwei Orthosubstituenten befindet. Dem entspricht, dafs das 2,4-Diaceto-1,3-xylol nur 1 Mol. Phosphors. aufnimmt. —

Bei der Zers. dieser Doppelverbb. oder beim Kochen von Ketonen mit Phosphors. verläuft die Rk. — wenn sie überhaupt eintritt — so, daſs ein aromatischer KW-stoff u. eine Fetts. entstehen; die Sprengung des Moleküls erfolgt also hier zwischen dem Benzolkern und der CO-Gruppe, während bekanntlich bei der Einw. von KOH auf fettaromatische Ketone die Teilung des Ketonmoleküls zwischen der CO-Gruppe und dem aliphatischen Rest eintritt; Acetophenon, z. B., würde also im ersteren Falle Bzl. + Essigs., im letzteren Benzoës. und Methan geben. — Diese Zerlegung mit Phosphors. verläuft meist so glatt, daſs sie in gewissen Fällen für die Reindarst. von KW-stoffen in Betracht kommt. — Da die Abspaltung des Ketonrestes in der Mesitylenreihe besonders leicht erfolgt, so lassen sich die Beobachtungen von Weyl (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1285; C. **97**. II. 271) über die Verdrängung des einen Säurerestes durch den anderen wie folgt aufklären: Behandelt man ein Mesitylketon mit $AlCl_3$ und einem im Überschuſs vorhandenen Säurechlorid, so wird zunächst der ursprüngliche Säurerest unter Rückbildung von Mesitylen abgespalten, dann reagiert der KW-stoff mit dem am reichlichsten vorhandenen Chlorid unter B. eines neuen Ketons. In Übereinstimmung mit dieser Theorie erhielten die Vff. als sie in PAe. $AlCl_3$ auf ein Gemenge von je 1 Tl. Mesitylen und Butyrylchlorid und 3 Tln. Acetylchlorid einwirken lieſsen, Acetomesitylen, jedoch kein Butyrylmesitylen. Als die Spaltung fettaromatischer Ketone in ihrem zeitlichen Verlauf verfolgt wurde, zeigten sich gewisse Regelmäſsigkeiten. Ketone vom Typus des Acetophenons, ebenso solche, welche in m- oder p-Stellung zum Ketonrest Alkyle enthalten, werden nicht zerlegt; leicht gespalten werden dagegen solche Ketone, die in o-Stellung und besonders in o,o-Stellung substituiert sind. Hierbei ist die Anwesenheit einer weiteren Anzahl von Alkylen, sowie die Natur des aliphatischen Restes ohne Einfluſs. Die Abspaltung des Ketonrestes ist also, wie z. B. die Esterbildung, von den räumlichen Verhältnissen im Molekül abhängig. Die gleichen Einflüsse machen sich auch dann geltend, wenn die CO-Gruppe auf der einen Seite mit einem anderen Element als Kohlenstoff, z. B. mit O oder Cl, in Verb. steht; die Carbonss. zeigen gegen spaltende Reagenzien ein ganz analoges Verhalten wie die Ketone: Mesitylencarbons., $C_6H_2(CH_3)_3{}^{1,3,5}(COOH)^2$, und Durolcarbons., $C_6H(CH_3)_4{}^{1,3,4,6}\cdot(COOH)^2$, verlieren — weil ihre Carboxylgruppe zwischen zwei o-Substituenten steht — leicht, z. B. durch Erhitzen mit HJ oder Phosphors., ihre Kohlens., während die Phenitolcarbons., $C_6H(CH_3)_4{}^{2,3,4,5}\cdot(COOH)^1$, unverändert bleibt.

Experimenteller Teil. I. Ketone ohne substituierende Alkyle. *Acetophenon*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3$, ist gegen Phosphors. fast völlig beständig; erst nach 8-stünd. Kochen lieſs sich etwas Benzoës. nachweisen. Die schon beschriebene Phosphorsäureverb. wird in Ä. von Anilin unter B. von *Anilinphosphat*, $(C_6H_7N)_2H_3PO_4$, zerlegt; glänzende Krystalle aus A.; F. 180°; ll. in W. — Mit *Arsensäure* vereinigt sich Acetophenon zu einer bei 96° schm. Verb., die jedoch wahrscheinlich nicht einheitlich ist. — *Propionyl-* u. *Butyrylbenzol* werden von sd. Phosphors. nicht zers. — II. Ketone mit p-Substituenten. Dieselben sind gegen H_3PO_4 beständig, während Äther von p-Oxyketonen unter Einw. dieser S. den Ketonrest abspalten. *p-Acetotoluol*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot COCH_3$, Kp_{22}. 116°; Kp_{760}. 219°. — *Verbindung* $C_9H_{10}O\cdot H_3PO_4$, krystallisiert gut; schm. bei 90°. — *p-Acetoäthylbenzol*, $C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot COCH_3$, aus Äthylbenzol, Acetylchlorid u. $AlCl_3$ in PAe.; $D^{20}{}_4$. 0,991; Kp_{23}. 130°; Kp_{760}. 236°. — *Verbindung* $C_{10}H_{12}O\cdot H_3PO_4$, sehr zerflieſslich; schm. bei ca. 30°. — *p-Propionäthybenzol*, $C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_2H_5$, dünnflüssiges Öl von intensiv süſslichem Geruch; $D^{18}{}_4$. 0,986; Kp_{24}. 150°; Kp_{760}. 246°. — Oxim, $C_{11}H_{15}ON$, rhombische Tafeln aus Lg.; F. 58—59°. — *p-Acetoanisol*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot COCH_3$, Kp_{26}. 152—154°; Kp_{760}. 256°. — *Verbindung* $C_9H_{10}O_2\cdot H_3PO_4$, F. 86°; an der Luft ziemlich beständig; wird durch sd. W. zers. — *p-Acetophenetol*, $C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot COCH_3$. Die *Verbindung* $C_{10}H_{12}O_2\cdot H_3PO_4$, schm. bei 81°. — *p-Propionylanisol*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_2H_5$, verbindet sich

nicht mit Phosphors. und liefert beim Kochen mit dieser S. *Anisol*, $CH_3O \cdot C_6H_5$. — III. Ketone mit m-Substituenten. Auch diese Ketone sind gegen Phosphors. beständig. — *m-Acetotoluol*, $(CH_3)^3C_6H_4(COCH_3)^1$, wurde nach der Methode von FREUND aus *m-Toluylsäurechlorid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ (Öl; D^{20}_4. 1,173°; Kp_{23}. 120°) u. Zinkmethyl neben viel *m-Toluylsäure*, $(CH_3)^3C_6H_4(COOH)^1$ (Kp_{15}. 152—155°) erhalten; D^{20}_4. 0,986; Kp_{16}. ca. 110°; Kp_{760}. 220°. — *Aceto-o-xylol*, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,2}(COCH_3)^4$. Der F. der *Verbindung* $C_{10}H_{12}O \cdot H_3PO_4$, liegt bei 97°. — IV. Ketone mit o-Substituenten. Aus den Ketonen dieser Kategorie wird der Säurerest beim Kochen mit Phosphors. mehr oder weniger leicht herausgespalten. Zur Darst. von o-Acetotoluol gingen die Vff. von der *o-Toluylsäure* aus. Diese S. giebt beim Kochen mit PCl_5 in $CHCl_3$ ein Gemisch des *Chlorides* $(CH_3)^2 \cdot C_6H_4(CO \cdot Cl)^1$ (Kp_{21}. 100—102°) u. des *Anhydrides*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$ (glasglänzende Krystalle aus Lg.; F. 39°; Kp_{18}. 220—221°), welches durch Kochen mit einer Lsg. von PCl_5 in $POCl_3$ in das Chlorid umgewandelt werden konnte. Mit Zinkmethyl lieferte letzteres das *o-Acetotoluol*, $C_9H_{10}O$, Öl; D^{20}_4. 1,026; Kp. 216° (korr.). — *Aceto-m-xylol*, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, aus m-Xylol und Acetylchlorid; Kp_{18}. 125°. — *Verbindung* $C_{10}H_{12}O \cdot H_3PO_4$, F. 104—105°; ll. in Ä.; zerfliefst langsam an der Luft. — *Diaceto-m-xylol*, $C_6H_2 \cdot (CH_3)_2^{1,3} \cdot (COCH_3)_2^{2,4}$, nach V. MEYER u. PAVIA (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2567; C. **96**. II. 1089) dargestellt; F. 110°; vereinigt sich nur mit 1 Mol. H_3PO_4; die *Verbindung* $C_{12}H_{14}O_2 \cdot H_3PO_4$ schm. bei 109°, ist an der Luft beständig und in Ä. wl. — *p-Diacetylbenzol*, $C_6H_4(COCH_3)_2$, nimmt 2 Mol. Phosphors. zu der recht beständigen *Verbindung* $C_{10}H_{10}O_2 \cdot 2H_3PO_4$ auf, welche bei 156° schm. u. bei längerem Kochen mit W. zers. wird. — *Aceto-p-cymol*, $CH_3 \cdot C_6H_3(C_3H_7) \cdot COCH_3$ (CLAUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 232); D^{20}_4. 0,956; Kp_{27}. 142°; Kp_{760}. 244°. — *Propionylpseudocumol*, $C_6H_2(CH_3)_3^{2,4,5} \cdot (CO \cdot CH_2 \cdot CH_3)^1$, aus Pseudocumol, Propionylchlorid u. $AlCl_3$ in PAe.; D^{18}_4. 0,985; Kp_{29}. 154°; Kp_{760}. 257°; addiert Phosphors. langsam zu der *Verbindung* $C_{12}H_{16}O \cdot H_3PO_4$ vom F. 87°. — V. Ketone mit o,o-Substituenten verbinden sich nicht mit Phosphors., werden jedoch beim Erwärmen mit dieser S. sehr leicht gespalten. — *1,3,5-Triäthylbenzol*, $C_6H_3(C_2H_5)_3$, D^{20}_4. 0,8633; Kp. 217° (korr.). Die Darst. dieses KW-stoffes u. seiner Diacetoverb. hat GATTERMANN kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1122; C. **99**. 1183) beschrieben. — *Propionylpentaäthylbenzol*, $(C_2H_5)_5C_6 \cdot CO \cdot C_2H_5$, Krystalle aus Lg.; F. 70—71°; Kp_{19}. 179—180°. — *2,4,6-Trimethyldesoxybenzoin*, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, aus Mesitylen, Phenylessigsäurechlorid und $AlCl_3$ in PAe., Nadeln aus Lg., die schon unterhalb 30° schm.; D^{18}_4. 1,046; Kp_{21}. 204°. — VI. Die Ketone aus der Gruppe des Benzophenons vereinigen sich nicht mit Phosphors. und sind etwas schwieriger spaltbar. — *Benzoyl-m-xylol*, $C_6H_3(CH_3)^{1,3}(CO \cdot C_6H_5)^4$, D^{20}_4. 1,071; Kp. 320°. — *Triäthylbenzophenon*, $(C_2H_5)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Triäthylbenzol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in PAe.; gelbliches Öl; D^{20}_4. 1,032; Kp_{40}. 210—220°; Kp_{760}. 340°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1549—65. 12/6. [27/5.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

Michel Ameye, *Neue Untersuchungen über die Destillation des Dypnons.* Das Dypnon, $(C_6H_5)(CH_3) : C : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, ist die erste Stufe der Kondensation des Acetophenons zu Triphenylbenzol. Bei der Einw. der Wärme auf das Dypnon entstehen 1. ein flüchtiges Prod., — 2. Diphenylfurfuran u. — 3. Triphenylbenzol, und DELACRE hat angenommen (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **26**. Nr. 11), dafs das Triphenylbenzol durch Einw. von Styrol auf Diphenylfurfuran zustandekommt:



Um diese Hypothese zu beweisen, untersuchte nun Vf., ob in dem flüchtigen Prod. Styrol vorhanden ist. In diesem Prod. wurden zunächst Acetophenon und

Benzaldehyd gefunden u. aus demselben entfernt. Die KW-stoffe, die dann bei der Dest. bei 140—165° übergingen, absorbierten energisch Brom, jedoch kommt Vf. zu dem Schlufs, dafs Styrol in dem Prod. nicht vorhanden ist, dafs dagegen die Ggw. von Allylbenzol wahrscheinlich sei. Bei 80-stündigem Erhitzen des Prod. auf 280° entsteht Äthylbenzol. (Bull. Acad. roy. Belgique **1899**. 227—40. Gent. Untersuchungslab. d. Univ.) POSNER.

Georg Heyl, *Über Oxydiphenylenketon und o-Phenylsalicylsäure*; Mitteilung aus dem chemischen Institut von W. STAEDEL. Zu dem Ref. über die vorläufige Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3033; C. **99**. I. 257) ist nachzutragen, dafs das *o-o-Nitroamidobenzophenon* in leidlicher Ausbeute entsteht beim Erhitzen von o-o-Dinitrobenzophenon mit dergleichen Menge Eisenpulver und Eg. Es ist in verd. Schwefels. unl. — Kaliumsalz der *o-Phenylsalicylsäure*, $C_{13}H_9O_3K$; lange, seidenglänzende Nadeln. Silbersalz, $C_{13}H_9O_3Ag$; gelber, amorpher Nd. — Silbersalz der *Methyläther-o-phenylsalicylsäure*, $C_{14}H_{11}O_3Ag$; weifses, amorphes Pulver. — Silbersalz der *Äthyläther-o-phenylsalicylsäure*, $C_{15}H_{13}O_3Ag$; gelbliches Pulver (J. pr. Chem. [2] **59**. 434—63. 15/5. Darmstadt. Techn. Hochschule.) RASSOW.

Paul Fritsch und **Felix Feldmann**, *Synthese aromatischer disubstituierter Essigsäuren mittels Chloral.* Die Vff. geben in vorliegender Arbeit eine neue Methode zur Darst. solcher disubstituierter Essigss., welche zwei gleiche aromatische Reste enthalten. Man kondensiert Chloral mit aromatischen KW-stoffen oder Substitutionprodd. derselben, z. B.:

$$CCl_3\cdot CHO + 2C_6H_6 = CCl_3\cdot CH(C_6H_5)_2.$$

Letzteres liefert mit alkoh. Kalilauge Diphenyldichloräthylen, $CCl_2{=}C(C_6H_5)_2$, und dieses beim Erhitzen mit Natriumalkoholat Diphenylessigs. Es wurde zunächst die Kondensation des Chlorals mit Bzl., Toluol, Anisol u. Phenetol untersucht. Die aus den ersten drei entstehenden Prodd. sind bekannt. F. des *Dianisyltrichloräthans* 89°. *Diphenetyltrichloräthan*, $CCl_3\cdot CH(C_6H_4OC_2H_5)_2$, entsteht aus 50 g Phenetol und 40 g Chloralhydrat in 50 ccm Eg. bei Zusatz von 100 ccm konz. Schwefels. Glasglänzende, säulenförmige Krystalle, F. 105°, ll. in Bzl., Chlf. und Ä., wl. in A. Aus diesen Verbb. entstehen bei einstündigem Kochen mit alkoh. Kalilauge die entsprechenden Dichloräthylene, deren erste beiden bekannt sind. *Dianisyldichloräthylen*, $CCl_2 : C(C_6H_4OCH_3)_2$. Dicke, prismatische Nadeln aus Chlf.-A., F. 113°, ll. in Bzl., Chlf., Ä., wl. in A. *Diphenetyldichloräthylen*, $CCl_2 : C(C_6H_4O\cdot C_2H_5)_2$. Glänzende Nadeln aus Chlf.-A., F. 106,5°. Die Umwandlung in die disubstituierten Essigss. findet beim Erhitzen der Dichloräthylene mit 3 Mol. Natriumalkoholat auf 180° statt. Die Diphenylessigs. ist bereits untersucht worden. *Ditolylessigsäure*, $(CH_3\cdot C_6H_4)_2CH\cdot COOH$, krystallisiert aus Eg. in derben Nadeln vom F. 144°, ll. in h. Eg., A., Ä. u. Chlf., wl. in W. *Methylester*, $(CH_3\cdot C_6H_4)_2\cdot CH\cdot COOC_6H_5$. Tafelförmige Krystalle aus Methylalkohol, F. 36—37°. *Äthylester*, $(CH_3C_6H_4)_2CH\cdot COOCH_3$. Tafeln, F. 65°. NH_4-Salz, $(CH_3C_6H_4)_2\cdot CH\cdot COONH_4$. Feine Nadeln, sll. in W. Geben leicht NH_3 ab. Ba-Salz, $[(CH_3\cdot C_6H_4)_2CH\cdot COO]_2Ba + 2H_2O$. Feine, glänzende Nadeln, swl. in W., l. in h. A. Ca-Salz, $[(CH_3\cdot C_6H_4)_2CHCOO]_2Ca + 2H_2O$. Feine Nädelchen. *Dianisylessigsäure*, $(CH_3O\cdot C_6H_4)_2CH\cdot COOH$. Glänzende Nadeln, F. 110°. Methylester. Glänzende Tafeln, F. 66—67°. Ba-Salz, $[(CH_3OC_6H_4)_2CH\cdot COO]_2Ba + H_2O$. Feine Nädelchen. Ca-Salz, $[(CH_3OC_6H_4)_2CH\cdot COO]_2Ca + 2H_2O$. Büschelförmig gruppierte Nädelchen aus W. *Diphenetylessigsäure*, $(C_2H_5OC_6H_4)_2CH\cdot COOH$. Stark glänzende Nädelchen aus Eg., F. 114°. Methylester, glänzende, tafelförmige Krystalle, F. 68°. Äthylester. Dem vorigen ähnlich, F. 47°. Ba-Salz, $[(C_2H_5OC_6H_4)_2\cdot CH\cdot COO]_2Ba + 2H_2O$. Sternförmig gruppierte Nädelchen, wl. in Wasser. Ca-Salz, $[(C_2H_5OC_6H_4)_2CHCOO]_2Ca + 2H_2O$. Feine Nädelchen, wl. in W. (LIEBIG's Ann. **306**. 72—86. 2/3. Marburg. Pharmazeutisch-chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Lorenzo L. Lloyd u. **John J. Sudborough**, *Di-o-substituierte Benzoësäuren. Teil IV. Bildung von Salzen aus di-o-substituierten Benzoësäuren und verschiedenen organischen Basen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **99**. I. 526.) Es werden folgende Salze beschrieben: *2:4:6-Trinitrobenzoësäure*, Trimethylammoniumsalz, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot COONH(CH_3)_3$, kleine Krystalle aus Bzl., F. 118°, unter Zers. unl. in Ä., wl. in Chlf., CS_2 und PAe., zwl. in A. u. Bzl., ll. in sd. W. Tripropylammoniumsalz, $(NO_2)_3C_6H_2COONH(C_3H_7)_3$, kurze, farblose Prismen aus Bzl., F. 114°, unter Zers. ll. in h. W., A., Bzl., Chlf., wl. in CS_2 und PAe. Tribenzylammoniumsalz, $(NO_2)_3C_6H_2COONH(C_7H_7)_3$, lange, gelbliche Nadeln, F. 133—134° (bei schnellem Erhitzen 142°), unl. in CS_2 und PAe., W. und Ä., wl. in A., Bzl., ll. in h. Aceton. Phenylammoniumsalz, $(NO_2)_3C_6H_2COONH_3C_6H_5$, farblose Platten aus W., F. 147°, wl. in Ä., CS_2, Chlf., Bzl., ll. in h. A., zll. in h. W. m-Bromphenylammoniumsalz, $(NO_2)_3C_6H_2COONH_3C_6H_4Br$, gelbliche Nadeln aus A., F. 151°, zwl. in Bzl., unl. in CS_2, swl. in PAe., ll. in h. A. m-Nitrophenylammoniumsalz, $(NO_2)_3C_6H_2COONH_3 \cdot C_6H_4NO_2$, kleine Platten aus Bzl., F. 139°, wl. in h. W., Chlf., Bzl. und PAe., unl. in CS_2, ll. in A. 2:4:5-Trimethylphenylammoniumsalz, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot COO \cdot NH_3 \cdot C_6H_2(CH_3)_3$, Nadeln aus A., F. 155°, wl. in Ä., Bzl., CS_2, PAe., Chlf., ll. in sd. W. 2:4:6-Trimethylphenylammoniumsalz, farblose Nadeln aus A., swl. in Ä., CS_2, wl. in Bzl., PAe., sd. W., l. in h. A. Phenyldiäthylammoniumsalz, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot COO \cdot NH(C_2H_5)_2C_6H_5$, farblose Nadeln aus Bzl., F. 115—116°, bei schnellem Erhitzen 116 bis 127°, swl. in CS_2, PAe., ll. in h. A., l. in Chlf. α-Naphtylammoniumsalz, $(NO_2)_3C_6H_2COONH_3C_{10}H_7$, rötliche Nadeln aus W., F. 197°, unl. in Ä., Bzl., PAe., Chlf., wl. in sd. W., ll. in Aceton und A. β-Naphtylammoniumsalz, F. 156°, unl. in PAe., CS_2, swl. in Bzl., Chlf., W., ll. in h. A.

2 : 4 : 6-Tribrom-3-amidobenzoësäure. Trimethylammoniumsalz, $NH_2 \cdot C_6HBr_3 \cdot COONH(CH_3)_3$, Platten aus W., F. über 220°, unl. in Bzl., Ä., Chlf., PAe., wl. in A., l. in h. W. Tripropylammoniumsalz, $NH_2 \cdot C_6HBr_3COONH(C_3H_7)_3$, kleine Kryst. aus Bzl., Prismen aus A., F. 141—141,5°, swl. in Ä. und CS_2, wl. in PAe. u. Bzl., ll. in h. Chlf. und A. Tribenzylammoniumsalz, $NH_2 \cdot C_6HBr_3COONH(C_7H_7)_3$, F. 133° (?), zers. sich beim Umkrystallisieren, ll. in h. A., Chlf., wl. in Bzl., Ä., CS_2, unl. in W. Phenylammoniumsalz, $NH_2 \cdot C_6HBr_3 \cdot COONH_3C_6H_5$, kleine Krystalle aus Bzl., F. 144—145°, ll. in A., l. in Ä., Chlf. und Bzl., wl. in CS_2 u. PAe. m-Bromphenylammoniumsalz, $NH_2C_6HBr_3COONH_3C_6H_4Br$, farblose Nadeln aus Bzl., F. 155—156°, ll. in h. Ä., A., l. in h. Bzl. und Chlf., wl. in CS_2 u. PAe. m-Nitrophenylammoniumsalz, $NH_2 \cdot C_6HBr_3NH_3C_6H_4NO_2$, gelbe Nadeln aus W., F. 143°, ll. in h. A., Ä. und Bzl., l. in Chlf., wl. in CS_2. Phenyldiäthylammoniumsalz, $NH_2 \cdot C_6HBr_3 \cdot COO \cdot NH(C_2H_5)_2C_6H_5$, kleine Prismen aus verd. A., F. 115—116°, ll. in A., Chlf., l. in Ä., swl. in CS_2. 2:4:5-Trimethylphenylammoniumsalz, $NH_2 \cdot C_6HBr_3 \cdot COONH_3C_6H_2(CH_3)_3$, farblose Nadeln aus W., F. 175°, ll. in Aceton, l. in Chlf., wl. in Bzl., CS_2 u. W. 2:4:6-Trimethylphenylammoniumsalz, farblose Nadeln aus W., F. 167—168°, ll. in A., h. Chlf., l. in CS_2, wl. in PAe. und W. α-Naphtylammoniumsalz, $NH_2 \cdot C_6HBr_3 \cdot COONH_3C_{10}H_7$, farblose Krystalle aus A., F. 206°, swl. in Ä., CS_2, wl. in PAe., W., l. in h. Bzl., A., sll. in Aceton. β-Naphtylammoniumsalz, farblose Nadeln aus verd. A., F. 142—143°, swl. in Ä., CS_2, PAe., W., ll. in Chlf. u. A.

2 : 4 : 6-Tribrombenzoësäure. Trimethylammoniumsalz, $C_6H_2Br_3COONH(CH_3)_3$, kleine, fast farblose Platten aus A., F. über 220°, unl. in Ä., wl. in Bzl., l. in W., ll. in h. A. Tripropylammoniumsalz, $C_6H_2Br_3COON(C_3H_7)_3$, farblose Prismen aus Bzl.-PAe., F. 110°, ll. in h. W., A., Bzl., Chlf., wl. in PAe. Tribenzylammoniumsalz, $C_6H_2Br_3COONH(C_7H_7)_3$, bräunliche Prismen aus Bzl., F. teilweise bei 95°, völlig bei 142°, unl. in W., wl. in PAe., l. in CS_2, Ä., A., ll. in Chlf. Phenylammoniumsalz, $C_6H_2Br_3COONH_3C_6H_5$, kleine, farblose Platten aus A., F. 141—142°,

ll. in Chlf., h. A., zwl. in W., PAe., Ä., swl. in CS_2. m-Bromphenylammoniumsalz, $C_6H_3Br_2COONH_3C_6H_4Br$, kleine Platten aus verd. A., ll. in A., sd. Chlf., wl. in CS_2 und PAe.

m-Nitrobenzoësäure. Trimethylammoniumsalz, $NO_2C_6H_4COONH(CH_3)_3$, farblose Nadeln aus W., F. 129°, ll. in A., W., Chlf., Bzl., swl. in CS_2 und PAe. Phenylammoniumsalz, $NO_2C_6H_4COONH_3C_6H_5$, lange Nadeln aus W., F. 115°, ll. in h. A., Chlf., wl. in CS_2 und PAe. m-Bromphenylammoniumsalz, $NO_2C_6H_4COONH_3\cdot C_6H_4Br$, Krystalle aus W., F. 76—77°, l. in W., A., Chlf., PAe., zers. sich beim Kochen. α-Naphtylammoniumsalz, $NO_2C_6H_4COONH_3C_{10}H_7$, lange, haarfeine Nadeln aus Bzl., F. 105—106°, ll. in A., Chlf. und sd. W. β-Naphtylammoniumsalz, hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 119°, ll. in A., l. in sd. W., h. Bzl. und Chlf., wl. in CS_2 und PAe. 2:4:5-Trimethylphenylammoniumsalz, $NO_2\cdot C_6H_4COONH_3C_6H_2(CH_3)_3$, seidige Nadeln aus Bzl., F. 140—141°, ll. in A., Chlf. und h. Bzl., swl. in PAe. und CS_2. m-Nitrophenylammoniumsalz, $NO_2C_6H_4\cdot COONH_3\cdot C_6H_4NO_2$, lange, gelbe Nadeln, F. 88—89°, ll. in h. W., A., Bzl., Chlf., unl. in CS_2 u. PAe. *Benzoësäure.* Phenylammoniumsalz, $C_6H_5COONH_3C_6H_5$, lange, farblose Nadeln aus PAe., F. 90°, ll. in Ä., A., Bzl., CS_2, l. in h. W. und PAe. (J. Chem. Soc. London **75**. 580—96. Juni. Nottingham. Univ.-College.) POSNER.

W. Sernow, *Bromhexahydro-o-toluylsäure und ihre Derivate* (vgl. C. **98**. I. 498). Die nach W. MARKOWNIKOFF (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **25**. 631; C. **94**. I. 622) dargestellte Hexahydro-o-toluyls. wurde durch fraktionierte Krystallisation aus PAe. gereinigt. F. 50—52°. Wie früher aus der p-S. wurde aus dieser o-S. durch Br u. rotem P das Bromanhydrid der Broms. dargestellt. Letzteres wurde mit 2—3 Vol. konz. Ameisens. auf dem Sandbade bis fast zur vollständigen Verflüchtigung der Ameisens. erwärmt. Das entstandene Öl erstarrt in der Kälte u. giebt, aus Ameisens. oder Aceton + PAe. umkrystallisiert, *Bromhexahydro-o-toluylsäure* (I.), F. 97°; ll. in Aceton, Ä., A., l. in PAe., Bzl., Ameisens.; unl. in W. u. konz. HBr. Die Krystalle sind monoklin, β = 113° 8', a : b : c = 1,2560 : 1 : 1,4593 [W. WERNADSKI]. D^{19}_{0}. (in HBr bestimmt) 1,574 45. Eine zweite Broms. entstand im Gegensatz zur p-S. nicht; als Nebenprod. entstand die weiter unten beschriebene ungesättigte Säure. — *Oxy-1-hexahydro-o-toluylsäure* (II.) entsteht quantitativ aus der Broms. u. wss. Alkali

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CBr(CO_2H) \\ \overset{|}{C}H_2\cdot CH_2\cdot \overset{|}{C}H\cdot CH_3 \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2H) \\ \overset{|}{C}H_2\cdot CH_2\cdot \overset{|}{C}H\cdot CH_3 \end{array}$$

momentan, oder beim längeren Kochen der ersteren, in geringer Menge sogar aus der Broms. und alkoh. Kali. Aus Bzl. ist der F. 109°; ll. in Ä., Aceton, l. in PAe., Bzl.; in 1 l W. l. sich bei 19° 20,5 g. — $C_8H_{13}O_3Na + 5H_2O$ bildet aus W. verwitternde Prismen und Nadeln. — Das Ag-Salz ist in k. W. zwl.; Zn, Mn, Pb, Cu-Salze (alle weiß) und Co-Salze bilden sofort Ndd. in $^3/_4$%ig. wss. Lsg., Ni- und Cd-Salze beim Stehen, Hg-, Ag-, Ba- und Ca-Salze keine.

Äthoxy-1-hexahydro-o-toluylsäure (III.) entsteht beim Erwärmen der Broms. mit 10%ig. alkoh. KOH-Lsg. oder mit Natriumalkoholat. Aus konz. Ameisens. und wss. Aceton entstehen schiefe Tafeln vom F. 81°, welche sich leicht in Aceton, PAe. lösen; in 1 l W. bei 15,5° l. sich 3,4 g. Eine fl. S. bildet sich als Nebenprod. — *Δ^6-Tetrahydro-o-toluylsäure* (IV.) entsteht beim Kochen der Broms. mit W. oder durch

$$\text{III.}\ \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot C(OC_2H_5)(CO_2H) \\ \overset{|}{C}H_2\cdot CH_2\cdot \overset{|}{C}H\cdot CH_3 \end{array} \qquad \text{IV.}\ \begin{array}{l} CH_2\cdot CH : C\cdot CO_2H \\ \overset{|}{C}H_2\cdot CH_2\cdot \overset{|}{C}H\cdot CH_3 \end{array}$$

Eintragen von Krystallen der letzteren in kochende wss. Alkalilsg. Diese S. geht beim Ausschütteln der wss. Lsg. in den Ä. über, während die nebenbei entstandene Oxys. in der wss. Mutterlauge zurückbleibt. Aus W. oder Ameisens. nadelförmige

Krystalle vom F. 87°; ll. in Bzn., Aceton, schwerer in W., Ameisens.; in 1 l W. l. sich bei 15,5° 0,73 g. Die S. entfärbt $KMnO_4$-Lsg. u. addiert leicht Br in CS_2-Lsg. Dieses *Dibromid* hat aus Bzl. den F. 155—156°. Mit bei 0° gesättigter HBr entsteht aus der Δ^6-Tetrahydro-o-toluyls. ein *Hydrobromid* vom F. 100—104°, wohl ein Gemenge von Isomeren.

Der ungesättigten S. schreibt Vf. ihrer Beständigkeit wegen die Doppelbindung an dem C zu, an welchem die CO_2H-Gruppe sitzt, und wegen Analogie mit den Hydrophtalss. (A. Baeyer; Liebig's Ann. **258**. 209; C. **90**. II. 435) von den beiden möglichen die Formel IV. zu.

cis-Hexahydro-o-toluyls. bildet sich beim Reduzieren der Bromhexahydro-o-toluyls. mit Zn-Staub u. HCl; nach dem Waschen mit PAe. aus Ä. eine bei —15° noch nicht erstarrende S., welche mit der als Ausgangsmaterial benutzten Hexahydro-o-toluyls. isomer ist. Die aus den entsprechenden Säurechloriden dargestellten Anilide sind ebenfalls deutlich verschieden.

Das *Anilid der krystallisierten Hexahydro-o-toluylsäure* hat den F. 153°, lange, seidenartige Nadeln; das *Anilid der fl. Hexahydro-o-toluylsäure* zeigt den F. 109 bis 110° und bildet kleine Plättchen. — Perkin und Goodwin (J. Chem. Soc. London **1895**. 120) haben für das aus ihrer cis-Hexahydro-o-toluyls. dargestellte Anilid den F. 66—68° gefunden. Vf. betont, dafs sein Anilid vom F. 109—110° nur in so geringer Menge das höher schmelzende Anilid enthält, dafs diese nicht genügt, um die Differenz der FF. zu erklären. Die Isomerie der beiden SS. fafst Vf. als physikalische auf: $\begin{array}{c} | \\ H\cdot C\cdot CO_2H \\ | \\ CH_3\cdot C\cdot H \\ | \end{array}$ ist die feste, $\begin{array}{c} | \\ H\cdot C\cdot CO_2H \\ | \\ H\cdot C\cdot CH_3 \\ | \end{array}$ die flüssige S. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 365—75. 15/5. [10/2.] Moskau. Chem. Univ.-Lab.) Dauge.

Percy Frankland u. **Henry Aston**, *Stellungsisomerie und optische Aktivität. Die vergleichbaren Drehungsvermögen der Methyl- und Äthylditoluylglycerate.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc., s. C. **99**. I. 1147.) Die Ester wurden durch Einw. der drei Toluylchloride auf die Methyl- und Äthylglycerate hergestellt. Die Werte für $[\alpha]_D^{20}$ sind zum grofsen Teil in mehreren Beobachtungen bei anderen Temperaturen berechnet. *i-Methyl-di-p-toluylglycerate*, $D^{99,5}_4$. 1,1170, D^{116}_4. 1,1055. *Aktives Methyl-di-p-toluylglycerat*, D^{90}_4. 1,1193, D^{117}_4. 1,1032. *Äthyl-di-p-toluylglycerat*, D^{66}_4. 1,1239, D^{100}_4. 1,0952. *Methyl-di-m-toluylglycerat*, $D^{74,7}_4$. 1,1495, $D^{99,8}_4$. 1,1264. *Äthyl-di-m-toluylglycerat*, $D^{70,8}_4$. 1,1300, $D^{98,4}_4$. 1,1060. *Methyl-di-o-toluylglycerat*, D^{72}_4. 1,1659, D^{98}_4. 1,1404. *Äthyl-di-o-toluylglycerat*, D^{77}_4. 1,1421, $D^{98,7}_4$. 1,1217. Schliefslich wurden noch folgende Rotationen in Lsg. bei 90° bestimmt. Methyl-di-p-toluylglycerat. In A. p = 4,7619, D^{20}. 0,8073, $[\alpha]_D^{20}$ = +39,30°. In Aceton: p = 4,7619, D^{20}. 0,8063, $[\alpha]_D^{20}$ +34,92°. Äthyl-di-p-toluylglycerat. In A. p = 4,7619, D^{20}. 0,8081, $[\alpha]_D^{20}$ +41,60°. In Aceton: p = 4,7619, D^{20}. 0,8065°, $[\alpha]_D^{20}$ +36,65°. Der Einflufs von Lösungsmitteln auf das Rotationsvermögen soll noch weiter untersucht werden. (J. Chem. Soc. London **75**. 493—501. Juni. Birmingham. Mason. Univ.-College.) Posner.

George Gerald Henderson, Thomas Workmann Orr u. **Robert J. Gibson Whitehead**, *Die Einwirkung einiger saurer Oxyde auf Salze von Oxysäuren. (IV. Teil.)* (J. Chem. Soc. London **75**. 542—58. — C. **99**. I. 1158.) Posner.

E. Börnstein, *Oxydation des Anilins.* Durch Oxydation einer neutralen wss. Lsg. von Anilinchlorhydrat mit Bleisuperoxyd entsteht neben Azobenzol *Amidodiphenylchinondiimid.* Schöne rote Nadeln, F. 167°, und *Azophenin.* Letzteres entsteht auch aus ersterem durch Kochen mit Anilin u. Chlorzink. (Vortrag, gehalten auf der Naturf.-Vers. zu Düsseldorf; Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1898**. II. 110.) Posner.

Joh. Pinnow, *Darstellung reiner tertiärer Aniline und tetraalkylierter aromatischer Diamine.* Durch längeres Erhitzen ihrer Halogenwasserstoffsalze mit dem betreffenden A. auf höhere Temperatur (meist sind etwa 170—180° erforderlich) verwandelt der Vf. die primären Amine zunächst möglichst vollständig in die Trialkylphenylammoniumsalze, befreit letztere von beigemengten sekundären und tertiären Prodd. und erhitzt sie dann mit Ammoniak, und zwar die Derivate von Monaminen und Aminocarbonss. 2—3 Stdn. auf 130—140°, diejenigen von Aminophenolen und Diaminen 1 Stde. auf 180—190°. — Der Verlauf dieser Prozesse wird am *o-* und *m-Phenylendiamin*, *o-* und *p-Aminophenol*, *α-* und *β-Naphtylamin*, *Benzidin* und der *p-Amidobenzoësäure* geschildert. — Die *Anlagerung der Halogenalkyle an tertiäre Aniline* gelingt, wenn eine o-Stellung zur NH_2-Gruppe besetzt, nur sehr schwer; durch nochmaliges Erhitzen des Reaktionsprod. mit Methylalkohol und Salzs. auf höhere Temperatur läfst sich die Ausbeute gewöhnlich nicht verbessern. — Aus salzs. o-Phenylendiamin und Methylalkohol bei 175—185° wurden 90% *Tetramethyl-o-phenylendiamin*, $C_6H_4[N(CH_3)_2]_2$, erhalten; hellgelbes Öl vom Kp. 215—216°, das, völlig trocken, sehr gut haltbar ist; riecht campherähnlich; giebt mit $FeCl_3$ erst beim Erhitzen Rotfärbung. — Zur Darst. der *p-Dimethylaminobenzoësäure*, $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot COOH$, ging der Vf. vom Dimethyl-p-toluidin aus; diese Base giebt beim Erhitzen mit Methylalkohol und Salzs. auf 190—210° nur etwa 50% der theoretischen Menge Chlormethylat; bei der Oxydation des letzteren mit $KMnO_4$ u. dem Erhitzen des Reaktionsprod. mit konz. NH_3 auf 115—130° wurde neben der erwarteten S. viel Dimethyl-p-toluidin zurückerhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1401—8. 12/6. [8/5.] Chem. Lab. Jena.) STELZNER.

Wyndham R. Dunstan u. **Ernest Goulding**, *Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf sekundäre und tertiäre aliphatische Amine. Bildung alkylierter Hydroxylamine und Oxamine.* Die Vff. haben früher (Proceedings Chem. Soc. **15**. 58; C. **99**. I. 875) gezeigt, dafs Jodmethyl mit Hydroxylamin unter B. von Trimethyloxamin $(CH_3)_3N{=}O$, Jodäthyl unter B. von zunächst *β*-Diäthylhydroxylamin, $(C_2H_5)_2\cdot NOH$, dann von Triäthyloxamin, $(C_2H_5)_3N{=}O$, reagiert. Es war denkbar, dafs diese Oxamine sich auch durch gelinde Oxydation der entsprechenden Amine bilden lassen würden. Thatsächlich wird aus Trimethylamin beim Stehen mit verd. Wasserstoffsuperoxydlsg. *Trimethyloxamin* gebildet, u. *Triäthyloxamin* in entsprechender Weise entsteht. Diäthylamin liefert auf gleiche Weise *β-Diäthylhydroxylamin.* (Proceedings Chem. Soc. **15**. 124. 11/5.) POSNER.

L. Lapicque u. **A. Vast**, *Einwirkung des Toluylendiamins auf die roten Blutkörperchen.* Man nimmt gewöhnlich an, dafs die Einw. des Toluylendiamins darin besteht, dafs die Blutkörperchen im zirkulierenden Blute zerstört werden. Nach den Darlegungen der Vff. scheint der Mechanismus der Vergiftung durch Toluylendiamin darin zu bestehen, dafs eine Veränderung der Blutkörperchen hervorgerufen wird, welche sich auf ihre Widerstandsfähigkeit und auf ihren Farbstoff erstreckt. Diese Veränderung führt wahrscheinlich eine Zerstörung der Blutkörperchen durch die hämatolytischen Organe, speziell durch die Leber herbei. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1244—47. [15/5.*] Sorbonne. Physiol. Lab.) HESSE.

R. Walther, *Isomerieerscheinungen bei Amidinen.* Bei den gemischten Methenylphenylamidinen treten Isomerien auf, die wahrscheinlich aus der räumlichen Lagerung zu erklären sind, ähnlich wie bei den Aldoximen. (Vortrag, gehalten auf d. Naturf.-Vers. zu Düsseldorf; Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1898**. II. 112.) POSNER.

Eug. Bamberger, *Notiz über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxime.* Die von J. MAI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3418; **25**. 1687; C. **92**. I. 169; II. 109) aus 2 Mol. Oxim und 1 Mol. Diazoverb. (unter Austritt von 1 Mol. W.)

erhaltenen Körper zeigen, vor allem in ihrer Eigenschaft, mit $FeCl_3$ sehr intensive und charakteristische, wenn auch vergängliche Färbungen zu geben, manche Ähnlichkeit mit den *Azohydroxyamiden*, $Ar\cdot N:N\cdot N(Alk.)\cdot OH$, welche der Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 103; **30**. 2283; C. **96**. I. 486; **97**. II. 1050) aus β-substituierten Hydroxylaminen und Diazoniumsalzen erhalten hat. BAMBERGER nimmt deshalb in beiden Körperklassen das Vorhandensein der Gruppe $Ar\cdot N_2\cdot N\cdot OH$ an u. formuliert die Entstehung der MAI'schen Verbb. z. B. wie folgt:

$$\underset{\text{Acetoxim}}{(CH_3)_2C:N\cdot OH} + \underset{\text{p-Nitrobenzoldiazoniumhydroxyd}}{NO_2\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot OH} = \begin{array}{l}(CH_3)_2C-N\cdot OH\\ \quad\ \ HO\ \ \ N:N\cdot C_6H_5\end{array}$$

$$(CH_3)_2C:N\cdot OH + \begin{array}{l}(CH_3)_2C-N\cdot OH\\ \quad\ \ HO\ \ \ N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{array} = \begin{array}{l}\qquad\quad (CH_3)_2C-N\cdot OH\\ (CH_3)_2C:N\cdot O\ \ \ N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{array} + H_2O.$$

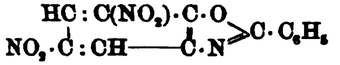
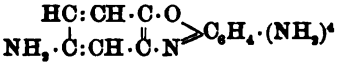
Das nach diesen Gleichungen entstehende Prod. krystallisiert aus Bzl. + A. oder aus Aceton in hellgelben, glänzenden Blättchen, F. 153—154°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. vorübergehend blaugrün; Kupferacetat fällt gelbbraune Krystalle; Alkalien lösen mit tiefroter Farbe. — Die analoge Verb. aus *p-Diazotoluol* u. *Acetoxim* schm. bei 145—146°; von verd. Schwefels. wird sie unter Gasentw. leicht in p-Diazotoluolimid, Acetoxim und p-Toluidin zerlegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1546—48. 12/6. [31/5.] Analyt.-chem. Lab. d. eidgenöss. Polytechnikums. Zürich.) STELZNER.

O. Kym, *Zur Kenntnis einiger amidierter α-Phenylbenzoxazolderivate.* Wie PINNOW und WISCOTT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 898; C. **99**. I. 1075), hat sich auch der Vf. mit Studien beschäftigt über den Einfluſs der Stellung der Amidogruppe auf die Affinität der Kuppelungsprodd. von Benzazolen zur Baumwollfaser. In der vorliegenden Arbeit beschreibt er zunächst Darst. und Eigenschaften einiger Benzoxazolderivate. *Benzoësäuredinitrophenylester*, $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ (vergl. LAURENT, GERHARDT, LIEBIG's Ann. **75**. 77), wird quantitativ durch zweistündiges Erhitzen gleicher Teile 2,4-Dinitrophenol und Benzoylchlorid auf 180—200° erhalten; blaſsgelbe, glasig durchsichtige Tafeln aus Bzl., F. 132—133°. — Liefert bei vorsichtiger Reduktion mit $SnCl_2$ + Salzs. *α-Phenyl-m-aminobenzoxazol* (I.); hellgelbe,

$$\text{I.}\ \begin{array}{l}\quad HC:CH\cdot C\cdot O\\ H_2N\cdot C:CH\cdot C\cdot N\end{array}\!\!>C\cdot C_6H_5 \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l}\quad HC:C(NH_2)\cdot C\cdot O\\ H_2N\cdot C:CH\text{——}C\cdot N\end{array}\!\!>C\cdot C_6H_5$$

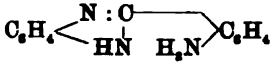
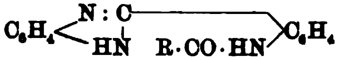
glänzende Nadeln aus verd. A., F. 151—152°. — Acetylverb., $C_{15}H_{12}N_2O_2$. Nadeln aus Aceton, F. 181—182°. — *Benzoësäuretrinitrophenylester*, $C_6H_5\cdot CO.O.C_6H_2(NO_2)_3$, aus Benzoylchlorid u. Pikrins.; gelbstichige, glashelle Nadeln oder Prismen aus Bzl., F. 163—164°. Versucht man, diese Verb. mittels Sn oder $SnCl_2$ + HCl zu reduzieren, so tritt Spaltung in Triaminophenol und Benzoës. ein; auch nach dem Verf. von NIETZKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 539; C. **97**. I. 756) gelang es nur sehr kleine Mengen von *α-Phenyl-m-diaminobenzoxazol* (II.) zu erhalten; gelblichgrüne Nädelchen aus verd. A., F. 203—204°. — Symm. Diacetylverb., Kryställchen aus verd. Aceton, F. 277—278°. — Um die Verb. II. womöglich reichlicher zu gewinnen, wurde die von HÜBNER (LIEBIG's Ann. **210**. 389; C. **82**. 299) durch Nitrieren von Benzoylaminophenol dargestellte *Benzoylpikraminsäure*, $(NO_2)_2(NH_2)C_6H_2.O.COC_6H_5$, durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Pikramins. auf 160—180° synthetisiert; gelblichgrüne, glänzende Nadeln aus viel Eg. oder Xylol, F. 229—230°. Durch $^1/_2$-stünd. Kochen dieser S. mit Essigsäureanhydrid bildete sich das auch direkt aus Pikramins. und Benzoylchlorid in sd. Nitrobenzol erhältliche *α-Phenyl-m-dinitrobenzoxazol* (III.;

silberweiße, glänzende Blättchen aus Bzl. oder Eg., F. 224—225°), doch ergab es sich, daß auch diese Substanz, da der Oxazolring derselben leicht aufgespalten wird, bei der Reduktion nur wenig der Verb. II. liefert. — *p-Nitrobenzoësäuredinitrophenylester*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, aus 2,4-Dinitrophenol u. p-Nitrobenzoyl-

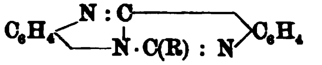
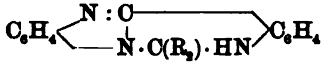
III.  IV. 

chlorid bei 180—200°; derbe Nadeln oder Prismen aus Bzl. + A., F. 139—140°. — *m,p'-Diamino-α-phenylbenzoxazol* (IV.) bildet sich glatt bei der Reduktion des eben beschriebenen Esters mit $SnCl_2$ + HCl; glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus der licht blaugrün fluoreszierenden alkoh. Lsg., F. 229—230°. — Symm. Diacetylverb., $C_{17}H_{15}N_3O_3$, Nädelchen aus verd. A.; F., bei raschem Erhitzen, 278—279°; die alkoh. Lsgg. fluoreszieren violett. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1427—32. 12/6. [12/5.] Univ.-Lab. Zürich.) STELZNER.

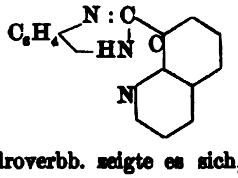
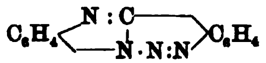
St. von Niementowski, *Über neue Arten der Anhydroverbindungen* (IV. Mitteilung über Anhydroverbb.; Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 314; C. **98**. I. 725). Von den o-Amidobenzimidazolen (z. B. I.) hat der Vf. eine Reihe von Acylderivaten (II.) dargestellt, welche durch Wasserabspaltung in eine neue Art von Dianhydroverbb. (III.) überführbar waren. Durch Kondensation der o-Aminobenzimidazole

I.  II. 

mit geeigneten Mitteln, wie Phosgen, CS_2 etc., sowie durch Oxydation gewisser Dianhydrokörper, erhielt der Vf. Abkömmlinge von Dihydrodianhydrobasen (IV.) und durch Anwendung der SKRAUP'schen Rk. kam er zu einem Chinolinbenzimidazol (V.). — Die bisher am eingehendsten untersuchten Dianhydrokörper (III.) sind wie die Benzimidazole, Basen, jedoch weniger beständig, als diese; durch Kochen mit

III.  IV. 

verdd. SS. oder Alkalien, manchmal schon durch sd. W., werden sie in die zugehörigen Aminobenzimidazole u. organischen SS. gespalten: Bei der Einw. von salpetriger S. gehen sie in Azimidoverbb. (VI.) über, während sie von Oxydationsmitteln in Carbonylderivate vom Typus (XII.) umgewandelt werden. Reduktionsmittel sprengen den sechsgliedrigen Ring unter Rückbildung von Aminobenzimidazolen. Bezüglich der FF.

V.  VI. 

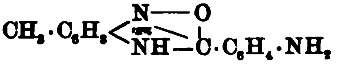
der Dianhydroverbb. zeigte es sich, daß die Substanzen um so niedriger schm., je schwerer das Radikal ist, welches das H-Atom der Methingruppe im sechsgliedrigen Ring ersetzt, vorausgesetzt, daß Derivate mit Radikalen derselben homologen Reihe verglichen werden. — Die Dihydrodianhydroverbb. (IV.) sind im allgemeinen den eben charakterisierten Körpern ähnlich, nur sind sie widerstandsfähiger gegen zersetzende Einflüsse und zeigen einen höheren F., sowie geringere Löslichkeit. — Die Acylderivate II. schließen sich ihnen hierin an; sie sind neutral u. leicht verseifbar. — Von BAMBERGER und BERLÉ (LIEBIG's Ann. **273**. 342; **93**. I. 777) ist bekanntlich beobachtet worden, daß einige Benzimidazole durch Benzoylchlorid u. NaOH unter Abspaltung des β-Kohlenstoffatoms im Form einer organ. S. u. B. der Dibenzoylverb.

des dem Imidazol zu Grunde liegenden o-Diamins zerlegt werden; diese Rk. tritt nicht mehr ein bei in der β-Stellung phenylierten oder bromierten Benzimidazolen, sie zeigte sich auch nicht bei den Dianhydroverbb. III., mit Ausnahme des weiter unten beschriebenen Benzylcarb-(β)-o-aminophenylbenzimidazols.

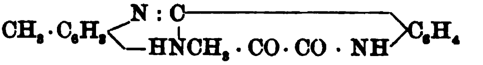
Experimenteller Teil. *I. o-Nitrobenz-o-nitranilide u. ihre Reduktionsprodukte.* Das *o-Nitrobenz-o-nitranilid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, wird aus o-Nitrobenzoylchlorid und o-Nitranilin gewonnen; blafsgelbe Nadeln aus Eg.; F. 167—168°; färbt sich am Licht rasch dunkelbraun, wobei unter anderen eine aus A. in roten, zu Warzen vom F. ca. 133—136° vereinigten Nädelchen krystallisierende Substanz entsteht; leicht u. unverändert l. in verdd. Alkalien; swl. in organ. Solvenzien, mit Ausnahme von h. Eg. u. Aceton; ziemlich widerstandsfähig gegen SS. — Die Reduktion ergiebt je nach den Bedingungen, *β-o-Aminophenylbenzimidazol* (I; Ag-Salz, $C_{13}H_{10}N_3Ag$, weifser, in A. unl. Nd.) allein oder ein Gemisch desselben mit *o-Aminobenz-o-aminoanilid*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, welches durch fraktionierte Krystallisation aus A. getrennt wird. Das Anilid krystallisiert aus Ä. in Nadeln; F. 129—130°; sll., aufser in Ä., Lg., W.; geht durch trockene Destillation in das Imidazol über. Chlorhydrat, $C_{13}H_{13}N_3O \cdot 2HCl + 2H_2O$. Nadeln aus Salzs., die sich allmählich in kompaktere Kryställchen umwandeln; schm. bei 201° unter Umwandlung in salzs. β-o-Aminophenylbenzimidazol. — Pt-Salz, $C_{13}H_{13}N_3O \cdot H_2PtCl_6$. Gelbe prismatische Kryställchen; färbt sich bei 211° grau, dann schwarz, schm. jedoch noch nicht bei 330°; unl. in k. W. — *o-Nitrobenz-m-nitro-p-toluid*, $(CH_3)^4(NO_2)^3C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4(NO_2)^{2'}$, aus m-Nitro-p-toluidin und o-Nitrobenzoylchlorid; hellgelbe Stäbchen; F. 198°; swl. in A., viel leichter in Aceton, Toluol, Eg. Liefert bei der Reduktion mit Sn + HCl ein Gemisch der folgenden drei Substanzen: *o-Aminobenz-m-amino-p-toluid*, $CH_3(NH_2)C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Farblose oder blafslila, viereckige, rhomboidale Plättchen aus A.; F. 137°; sll. in $CHCl_3$, Aceton, mäfsig l. in h. A., Bzl.; swl. in Ä., Lg., W.; wird von konz. Salzs. bei 180° teilweise in m,p-Toluylendiamin, $(CH_3)^1C_6H_3(NH_2)_2^{3,4}$, Anilin u. CO_2 gespalten. — *β-o-Aminophenyl-m-(resp. p)-tolimidazol;* ist schon früher beschrieben; entsteht auch durch Erhitzen der eben beschriebenen Verb.; das Ag-Salz besitzt die Formel $C_{14}H_{12}N_3Ag$. — *β-o-Aminophenyl-m-(resp. p)-oxtolimidazol* (VII.). Kompakte Kryställchen aus A.; F. 240°; ll. in $CHCl_3$, Aceton, A.; swl. in W., Ä., Bzl.; das Chlorhydrat ist ll. in konz. Salzs.

II. Acyl-β-o-aminophenylbenzimidazole. *β-o-Acetaminophenylbenzimidazol*, $C_{15}H_{13}N_3O$, wird, neben viel der zugehörigen Äthenyldianhydrobase, durch 2—3-stündiges Kochen von β-o-Aminophenylbenzimidazol mit Essigsäureanhydrid gewonnen; Nadeln aus A.; F. 213–214° unter Gasentw. — *β-o-Acetamino-p-tolylbenzimidazol*, $C_{16}H_{15}N_3O$. Nadeln aus A.; F. 255° unter Gasentw., rasch erhitzt 10—15° höher; ll. in h. Eg., sonst swl. — *β-o-Acetaminophenyl-m-(resp. p)-tolimidazol*, $C_{16}H_{15}N_3O$ wird am besten erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von o-Aminobenz-m-amino-p-toluid mit Essigsäureanhydrid und trockene Dest. des Reaktionsprod.; strahligkrystallinische, strohgelbe M., die bei 187—193° schm.; ll. in $CHCl_3$, Aceton, A., aromat. KW-Stoffen; fast unl. in Lg., Ä., W. — *β-o-Pyrotraubenaminophenyl-m- (resp. p)-tolimidazol* (VIII.), aus Brenztraubens., dem Imidazol und etwas A.; äufsert feine, intensiv gelbe Nädelchen; F. 254° unter Gasentw.; ll. in NH_3, Eg., sonst swl.; spaltet

VII.



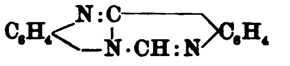
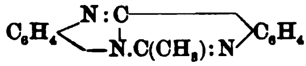
VIII.

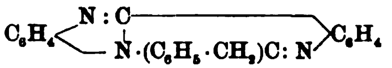


sich beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Brenztraubensäurephenylhydrazon u. das β-o-Aminophenyltolimidazol vom F. 189°. — *β-o-Benzaminophenylbenzimidazol*, $C_{20}H_{15}N_3O$. Nadeln aus A.; F. 251°; ll. in Aceton, weniger in A.; zwl. in Bzl., Toluol; swl. in Ä, W. — *β-o-Benzamino-p-tolylbenzimidazol*, $C_{21}H_{17}N_3O$. Nadeln

aus A.; F. 268°; ll. in Eg., sonst swl. — *β-o-Phenylacetaminophenylbenzimidazol*, $C_7H_5N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, bildet sich in geringer Menge durch Behandlung von Benzylcarb-β-o-aminophenylbenzimidazol (XI.) mit Benzoylchlorid in alkal. Suspension; Nadeln aus A.; F. 240°; ll. in organ. Solvenzien; unl. in W., Ammoniak.

III. Dianhydroverbindungen. *Methenyl-β-o-aminophenylbenzimidazol* (IX.) entsteht durch 12-stündiges Kochen von β-o-Aminophenylbenzimidazol mit wasserfreier Ameisens., bezw. mit Formamid und Destillieren des Prod.; Nadeln oder Blättchen aus A.; F. 227°; swl. in Ä. oder W.; ll. in A., Bzl., Toluol; sll. in Aceton, $CHCl_3$; die Lsg. in verd. Schwefels. fluoresziert blaſsgrün, wird durch Kochen mit Alkalien oder SS., langsam auch von sd. W. in o-Aminophenylbenzimidazol übergeführt: in letzterem Fall entsteht nebenher eine in zu Warzen vereinigten, kurzen und dicken Nadeln krystallisierende Substanz, welche bei 182° erweicht u. bei 195° schm.; beim Erwärmen mit konz. Schwefels. auf 110° bildet sich neben dem Imidazol eine aus A. in konzentrisch gruppierten Nadeln sich abscheidende Verb., die bei 177° unter Aufschäumen schm. und in alkoh. Lsg. grünblau fluoresziert. — Die Reduktion der Dianhydrobase verlief nicht einheitlich, die Oxydation mit CrO_3 in Eg. führte dagegen glatt zum Carbonyl-β-o-aminophenylbenzimidazol (XII.). Neben letzterem entsteht bei Verwendung von $KMnO_4$ in alkal. Fl. in reichlicher Menge eine scharlachrote Verb., die bei 200° erweicht, aber bei 300° noch nicht schm. Durch Benzoylchlorid und Natronlauge wird das Methenyl-β-o-aminophenylbenzimidazol nicht verändert. —

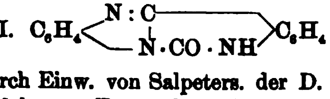
IX. 
X. 

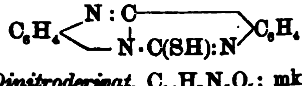
XI. 

Äthenyl-β-o-aminophenylbenzimidazol (X.), aus I. u. Essigsäureanhydrid; gieſst man das Reaktionsprod., statt es zu destillieren, in W., so bilden sich, neben der Äthenylbase, in geringer Menge das schon weiter oben beschriebene Acetaminophenylbenzimidazol u. ein in ll. Nadeln krystallisierender Körper vom F. 171°. Die Verb. X. scheidet sich aus A. in Prismen ab; F. 177—178°; wl. in Ä., Lg., sonst ll. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$. Nadeln; F. 252°; swl. in verd. Salzs. — Die Einw. von $NaNO_2$ auf dieses Salz führte zum schon bekannten *Azimid des β-o-Aminophenylbenzimidazols* (VI.); durch Kochen mit Amylalkohol + Na wurde β-o-Aminophenylbenzimidazol zurückerhalten. — *Propenyl-β-o-aminophenylbenzimidazol*, $C_{16}H_{13}N_3$. Dargestellt durch 6-stündiges Kochen von o-Aminophenylbenzimidazol mit Propionamid und Dest. des Prod.; kompakte Krystalle aus A.; sehr feine Nadeln aus Ä.; dickere, baumartig verästelte Nadeln aus Bzl.; F. 147°; swl. in W., sonst ll. — Chlorhydrat, $C_{16}H_{13}N_3 \cdot 2HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln, die bei 104° wasserfrei werden. — Fügt man zur stark salzs. sd. Lsg. dieses Salzes Platinchlorid, so fällt das Salz $(C_{16}H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6 + H_2O$ als mikrokrystallinischer gelber Nd. aus, der beim Trocknen farblos wird, sich bei 260° dunkel färbt, bei 350° aber noch nicht schm.; aus der Mutterlauge krystallisiert das zweisäurige Salz $C_{16}H_{13}N_3 \cdot H_2PtCl_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$, das intensiver gefärbt ist, sich bei 220° dunkel färbt u. bei 350° noch nicht geschm. ist. — *Benzyl-o-aminophenylbenzimidazol*, $C_{20}H_{15}N_3$, wurde durch trockene Dest. des Benzaminophenylbenzimidazols bereitet; seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 239°; ll. in $CHCl_3$, etwas schwerer in Bzl., AA.; wl. in Ä. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{13}N_3 \cdot HCl$. Kugelig verwachsene Täfelchen; F. 235° unter Aufschäumen. — *Benzylcarb-β-o-aminophenylbenzimidazol* (XI.) ist durch 12-stündiges Kochen eines mit etwas Phenylessigester angefeuchteten Gemisches von β-o-Aminophenylbenzimidazol und Phenylessigs. erhältlich; Nadeln aus A.; F. 196°; sll. in $CHCl_3$; ll. in h. Bzl., A., schwerer in Ä.; wl. in Lg.; unl. in W. — *Methenyl-β-o-amino-p-tolylbenzimidazol*, $C_{15}H_{11}N_3$; zu wolligen MM. vereinigte Nadeln,

die bei 200° erweichen und bei 215° schm.; fast unl. in Ä., W., sonst ll. — Chlorhydrat und Sulfat in W. sll., ersteres ist in konz. Salzs. swl. — Aus der h. salzs. Lsg. scheiden sich zwei Pt-Salze ab: in geringerer Menge hellgelbe Spieße vom F. 250° und vorwiegend derbe dunkelbraune Krystalle der Zus. $C_{15}H_{11}N_3 \cdot H_2PtCl_6 + 3H_2O$, die sich bei 250° dunkelfärben, jedoch bei 300° noch nicht schm. — *Äthenyl-β-o-amino-p-tolylbenzimidazol*, $C_{16}H_{15}N_3$. Nadeln, durchsichtige Säulen oder Plättchen, F. 187 bis 189°; ll. in h. A., Bzl., Benzin, zwl. in Ä.; swl. in sd. W. — Die Salze sind in W. ll. — Pt-Salz, $C_{16}H_{15}N_3 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln oder dunkel gefärbte Kugeln, die bei 290° noch nicht schm. — Au-Salz. Goldgelbe, viereckige, stark glänzende Platten; F. 225°; enthält wahrscheinlich Krystallw. — Bei der Einw. von Brom auf die k. Eg.-Lsg. der Base scheint ein Pentabromderivat (gelbe Nadeln) zu entstehen, welches jedoch langsam Br abgiebt u. in das Tetrabromprod. $C_{16}H_{11}N_3Br_4$ übergeht; F. 290° unter Zers.; unl. in $CHCl_3$; wenig und anscheinend nicht unzers. l. in A. — Als die Bromierung in Eg.-Lsg. bei 60° vorgenommen wurde, schieden sich scharlachrote Nadeln ab, welche sich innerhalb 15 Min. in dicke gelbe Nadeln umwandelten, die sich bei 150° dunkler färbten, bei 294° aber noch nicht schm. — *Benzenyl-β-o-amino-p-tolylbenzimidazol*, $C_{21}H_{17}N_3$. Seidenglänzende Nadeln; F. 240 bis 241°; zll. in $CHCl_3$; zl. in h. Aceton, Bzl., Toluol, AA.; unl. in W. — Pt-Salz, $C_{21}H_{17}N_3 \cdot H_2PtCl_6$. Strohgelbe mkr. Kügelchen oder goldgelbe Blättchen; F. 286° unter Zers. — *Methenyl-β-o-aminophenyl-m- (resp. -p)-tolimidazol*, $C_{15}H_{11}N_3$. Konzentrisch gruppierte Nadeln aus A. oder Bzl.; F. 237°; l. in A., $CHCl_3$, Aceton, Bzl.; swl. in Ä., Benzin; geht durch 4-stündiges Erhitzen mit konz. Salzs. im Rohr in *salzs. β-o-Aminophenyl-m-(resp. p)-tolimidazol*, $C_{14}H_{13}N_3 \cdot 2HCl$ über, derbe, gelbliche Krystalle, die gegen 250° unter Aufschäumen schm. — *Äthenyl-β-o-aminophenyl-m-(resp. -p)-tolimidazol*, $C_{16}H_{13}N_3$. Das Acetat, $C_{16}H_{13}N_3 \cdot C_2H_4O_2$, bildet sich beim 12-stündigen Kochen von β-o-Aminophenyl-m-(resp. -p)-tolimidazol mit Essigsäureanhydrid; Nadeln aus Bzl., die bei 135° erweichen u. bei 142° schm.; swl. in sd. W.; dissociiert leicht; geht bei 106° in die freie Base über. Diese krystallisiert aus verd. A. in Nadeln mit 2 Mol. H_2O, welches bei 105° entweicht; die aus Bzl. oder Toluol abgeschiedene Verb. schm. ca. 20° höher; unl. in W., sonst ll. — *Methenyl-β-o-aminophenyl-p-tolyl-m-(resp. -p)-tolimidazol*, $C_{16}H_{13}N_3$. Nadeln aus A.; F. 212°; sll. in $CHCl_3$, Aceton; ll. in h. A., Bzl.; swl. in W., Ä., Lg. — Die entsprechende *Äthenylverbindung*, $C_{17}H_{15}N_3$, scheidet sich leicht in kolloidalen, schwer zu reinigenden MM. ab, es wurden Präparate mit den FF. 193° (Nadeln, die sich an der Sonne rasch gelb färbten), 172° und 218° analysiert.

IV. Dihydrodianhydroverbindungen. Das *Carbonyl-β-o-aminophenylbenzimidazol* (XII.) entsteht durch Kondensation von β-o-Aminophenylbenzimidazol mit Harnstoff, Phosgen oder Chlorkohlensäureester, ferner bei der Oxydation von Dianhydroverbb. wie das Methenyl-, Propenyl- u. Benzenylcarb-β-o-aminophenylbenzimidazol mit CrO_3 in Eg.; krystallisiert aus Eg. mit 1 Mol. Essigs., das bei 104° entweicht; F. 334°; ll. in h. Eg., Phenylhydrazin, sonst swl.; unl. in W.; besitzt gleichzeitig schwach basische und schwach saure Eigenschaften; sehr beständig; wird erst durch 10-stündiges Erhitzen mit Salzs. auf 190° in salzs. β-o-Aminophenylbenzimidazol u. CO_2 zerlegt. — Chlorhydrate. $C_{14}H_9N_3O \cdot HCl$. Dicke prismatische Nadeln von bräunlicher Farbe. — $C_{14}H_9N_3O \cdot 2HCl$. Mkr. strohgelbe Nadeln; enthält vielleicht 1 Mol. Krystallwasser. Beide Salze verlieren leicht HCl. — Sulfat. Nadeln; F. 298°. —

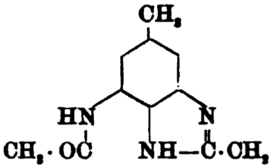
XII. 

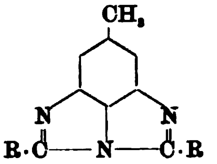
XIII. 

Durch Einw. von Salpeters. der D. 1,52 entsteht ein *Dinitroderivat*, $C_{14}H_7N_5O_5$; mkr. Nadeln aus Eg.; swl.; färbt sich mit Alkalien intensiv gelb. — *Carbonyl-β-o-aminophenyl-m-(resp. -p)-tolimidazol*, $C_{15}H_{11}N_3O$, aus o-Aminophenyltolimidazol und $COCl_2$

in Toluol; mkr. Nadeln mit 1 Mol. Essigs. aus Eg.; glänzende Blättchen aus A.; F. 343°; swl., außer in Eg., unl. in W., NH_3, Alkalien, verdd. SS. — *Carbonyl-β-o-amino-p-tolyl-m-(resp. -p)-tolimidazol*, $C_{16}H_{13}N_3O$, durch Oxydation von Methenyl-p-tolyl-m-(resp. -p)-tolimidazol mit CrO_3 gewonnen; kugelige, durchscheinende, rehbraune Krystallaggregate aus verd. A.; F. 182°; sll. in A. Aceton; swl. in Ä., Lg.; unl. in W., Alkalien, SS. — Als das β-o-Aminophenylbenzimidazol mit CS_2 8 Stdn. auf 155° und dann noch 4 Stdn. auf 185° erhitzt wurde, bildete sich *Thiocarb-β-o-aminophenylbenzimidazol*, $C_{14}H_9N_3S$, das deutlich sauren Charakter besitzt und deshalb wahrscheinlich das tautomere Merkaptan XIII. darstellt. Blaßgelbe Nadeln aus A.; F. 291°; sll. in h. $CHCl_3$, Aceton, Eg.; schwerer in A.; wl. in Bzl.; und in W., SS.; sehr beständig.

V. Chinolinbenzimidazole. Als Vertreter dieser Körperklasse wurde bisher nur die Verb. V., das *β-o-Chinolinbenzimidazol*, aus o-Aminophenylbenzimidazol nach der SKRAUP'schen Rk. dargestellt; aus A. konzentrisch gruppierte, bräunlichgelbe Nadeln oder Säulen, die 1 Mol- Krystallwasser enthalten, das sie bei 105° abgeben; F. 124°; sll in $CHCl_3$, Aceton; ll. in A., etwas schwerer in Bzl.; swl. in Ä.; unl. in Lg., W., Alkalien. — Nitrat. Verästelte Nadeln; swl. in W. — Sulfat, $C_{16}H_{11}N_3 \cdot H_2SO_4$. Zu Warzen vereinigte gelbe Nadeln; F. 287°.

XIV. 

XV. 

Am Schluß seiner Arbeit diskutiert der Vf. den *Bildungsmechanismus der Dianhydrobasen* und stellt Verss. in Aussicht, durch Abspaltung von W. aus Verbb. wie das Acetäthenyltriaminotoluol (XIV; Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 715) zu einem neuen Typus von Dianhydrokörpern (XV.) zu gelangen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1456—93. 12/6. [Mai]. Laborat. f. allgem. Chemie. d. Techn. Hochschule Lemberg.)

STELZNER.

Richard Anschütz, *Über die Konstitution des Tartrazins*. (II. Abhandlung.) Vf. ergänzt die Geschichte des *Tartrazins* (LIEBIG's Ann. **294**. 219; C. **97**. I. 382) dahin, daß von W. WISLICENUS u. JENSEN schon 1892 die B. des Osazons der Dioxobernsteins. durch Einw. erst von Diazobenzolchlorid und dann von Phenylhydrazin auf Oxalessigester studiert worden ist und dieses Osazon durch Eg. in Phenylhydrazonketophenylpyrazoloncarbonsäureester übergeführt worden ist. Durch Reduktion mit Zinkstaub in Kochsalzlsg. liefert *Tartrazin* Sulfanils. u. *Aminotartrazinogensäure (1-p-Sulfoxyl-4-amidopyrazolon-3-carbonsäure)*:

$$C_{10}H_9N_3SO_6 = CO_2H.C{-}CH(NH_2){-}CON \cdot C_6H_4[4]SO_3H.$$
(Ring closure: $\overset{\|}{N}$ ——— bonded to N of CON)

Getrennt durch Lösen in Soda und Ausfällen des sauren Natriumsalzes der Aminotartrazinogens. durch die Hälfte der berechneten Menge Salzs. Die S. bildet schwere, kleine Krystallnadeln, die sich an der Luft bräunen. Zers. sich beim Erhitzen ohne F. In k. W. und A. fast unl. Die Lsg. in Alkalicarbonaten färbt sich der Luft violett; in konz. Schwefels. dunkelviolett, $C_{10}H_8N_3SNaO_6$, farblose Kryställchen. Aminotartrazinogens. ist wahrscheinlich die p-Sulfos. des *Phenylhydrazinamidooxalessigsäureanhydrids* von TAFEL. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 246). (LIEBIG's Ann. **306**. 1—5. 27/4. [15/2.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) RASSOW.

Richard Anschütz und **Julius Stiepel**, *Über die Einwirkung von Ammoniak und Ammoniakbasen auf Dichloroxalsäuremethylester und Halborthoxalsäuremethylester: Die Diamidoester* (vergl. die vorläufige Mitteilung Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 61; C. **95**. I. 488). I. Einwirkung von Ammoniak und Ammoniakbasen auf Dichloroxalsäuremethylester. - 1. Einw. von NH_3 liefert ein krystallin., sehr zers. Prod. den salzsauren *Diamidooxalester*, $CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot C(\cdot NH_2Cl)_2OCH_3$ (?), der beim Stehen über Schwefels. zerfällt in NH_4Cl, und dem gleichfalls zersetzlichen salzsauren *Imidooxalester*, $CH_3OCO \cdot C(NH_2Cl) \cdot OCH_3$ (?), beide liefern mit Methylalkohol den *Halborthooxalsäuremethylester*, $CH_3O \cdot CO \cdot C(OCH_3)_3$ u. mit Äthylalkohol den *Halborthodiäthyloxalsäuremethylester*, $C_8H_{16}O_5 = CH_3O \cdot CO \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot OCH_3$, farblose Fl., Kp_{12}. 89°. — 2a. Einw. von Anilin in ätherischer Lsg. ergiebt neben Anilinchlorhydrat den *Dianilidooxalsäuremethylester*, $CH_3O \cdot CO \cdot C(NHC_6H_5)_2OCH_3$, als in der Hitze zersetzliches Öl, das langsam erstarrt. Chlorhydrat, $C_{16}H_{20}O_3N_2Cl_2$, Krystalle aus A. + Ä.; spaltet leicht HCl ab. Platinsalz, $C_{16}H_{20}N_2O_3PtCl_6$, Kryst. aus Methylalkohol. — 2b. In Xylollösung entsteht durch Anilin der *Halbphenylimidooxalsäuremethylester*, $C_{10}H_{11}O_3 = NCH_3 \cdot CO_2 \cdot C(:NC_6H_5)OCH_3$, neben etwas Diphenylamidinoxalsäureanilid. Weiße Krystalle aus A., F. 111°. Bildet sich auch aus dem Dianilidoester beim Stehen mit verd. Salzs. — 3a. *Di-p-toluidooxalsäuremethylester*, $CH_3O \cdot CO \cdot C(NH \cdot C_7H_7)_2 \cdot OCH_3$, weiße, federförmige Krystalle, aus Ä.; F. 105°. Chlorhydrat, $C_{18}H_{24}O_3N_2Cl_2$, große Krystalle, beständiger als die Anilidoverb. Platinsalz, $C_{18}H_{24}O_3N_2PtClCl_6$. 3b. *Halb-p-toluidooxalsäuremethylester*, $C_{11}H_{13}$. NO_3, hellgelbe Krystalle aus A., F. 145°. — 4. Einw. von Phenylhydrazin liefert in k. ätherischer Lsg. sofort: *Halbphenylhydrazonooxalsäuremethylester*, $CH_3O \cdot CO \cdot C \cdot (:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot OCH_3$, hellgelbe Krystalle aus A.; F. 126°. Färbt sich mit H_2SO_4 blau. — 4. Piperidin in ätherischer Lsg. liefert *Dipiperidooxalsäuremethylester*, $C_{14}H_{16}N_2O_3 = CH_3OCO \cdot C(NC_5H_{10})_2 \cdot OCH_3$, hellgelbes Öl, Kp_{20}. 166°.

II. Einwirkung von Ammoniak und Ammoniakbasen auf Halborthooxalsäuremethylester. 1. Einw. von wss. NH_3 ergiebt schon in der Kälte *Oxamid*; alkoh. NH_3 liefert bei Temperaturen bis 200° den *Halboorthoxaminsäuremethylester*, $NH_2 \cdot CO \cdot C(OCH_3)_3$, Kryst., F. 118°, in A. u. Ä. ll. — 2. Acetamid liefert bei 180° im Rohr eine in weißen, sehr hygroskopischen Nadeln krystallisierende Verb., wahrscheinlich *Oxaminsäurediacetylamidin*, $NH_2CO \cdot C(:N \cdot COCH_3) \cdot NHCOCH_3$. — Anilin giebt bei 150—160° das *Diphenylamidinoxalsäureanilid*, $C_{20}H_{17}N_3O = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$, hellgelbe Würfel des asymmetrischen Systems (Hintze u. Hartmann) aus Methylalkohol, F. 134—135°. — In h. A. und Bzl. ll., zers. sich bei 200°. — 4. p-Toluidin bei 160° liefert *Di-p-toluilamidinoxalsäure-p-toluid*, $C_{23}H_{23}N_3O = C_7H_7NH \cdot CO \cdot C(:N \cdot C_7H_7) \cdot NH \cdot C_7H_7$. Dem vorigen ähnlich, F. 182°. — 5. Piperidin bei F. 170—180° giebt eine *Verbindung* $C_{26}H_{52}N_4O_4$. Angenehm riechendes, basisches, helles Öl, Kp. 216—217°; Kp_{15}. 108—109°. In W., A. und Ä. ll. Chlorhydrat, $C_{26}H_{52}N_4O_4 \cdot 4HCl$, krystallinisch.

Einwirkung von Ammoniak auf Halbarrylimidooxalsäuremethylester. 1. NH_3 addiert sich zu Halbphenylimidooxalsäuremethylester in Ä. schon in der Kälte zu *Amidoanilidooxalsäuremethylester*, $C_{10}H_{14}N_2 = OCH_3OCO.C(NHC_6H_5)$. $(NH_2) \cdot OCH_3$, Krystalle aus Aceton, F. 215°. In Ä. unl. Wird durch Kali gespalten. 2. *Amido-p-toluidooxalsäuremethylester*, $C_{11}H_{16}N_2O_3 = CH_3O \cdot CO \cdot C(.NH[4]C_6H_5 \cdot CH_3)$. $(NH_2) \cdot OCH_3$, weißes Pulver, F. 236°. (Liebig's Ann. **306**. 5—27. 27/4. [15/2.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) Rassow.

S. Gabriel und **James Colman**, *Über das Pyrimidin.* Von den drei isomeren Diazinen, die sich vom Bzl. ableiten lassen, sind das o- u. p-Derivat (Pyridazin und Pyrazin) bereits beschrieben; die Darst. des noch fehlenden m-Diazins, des Pyrimidins, gelang den Vff. durch Oxydation seines 4-Methylprod. zur Pyrimidin-4-carbons.

und Abspaltung von CO_2 aus letzterer. — Aus *Anisamidin*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH_2$, und *Acetessigester* wurde das *2-Methoxyphenyl-4-methylpyrimidon* (I.) erhalten; büschelförmige Nadeln aus verd. A., F. 202—203°; ll. in absol. A., wl. in W. — Ging durch Erwärmen mit $POCl_3$ in *2-Methoxyphenyl-4-methyl-6-chlorpyrimidin* (II.)

$$\text{I. } CH_3O\cdot C_6H_4\cdot C{<}{N-C(CH_3) \atop NH-\!-\!-CO}{>}CH \qquad \text{II. } CH_3O\cdot C_6H_4\cdot C{<}{N-C(CH_3) \atop N=\!=\!=CCl}{>}CH$$

über; seidenglänzende Nadeln aus A. vom F. 89—90°, die beim Kochen mit HJ + rotem P zum *2-Oxyphenyl-4-methylpyrimidon*, $C_{11}H_{10}N_2O_2$, verseift wurden, Prismen, welche bei 265° noch nicht schm. — Aus Amidinen und Acetylaceton sind bereits von PINNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2122; C. **93**. II. 811) Pyrimidine erhalten worden; als nach dessen Verf. salzs. Anisamidin mit Acetylaceton in wss. Pottaschelsg. zusammengebracht wurde, entstand zunächst ein in Blättchen krystallisierendes *Additionsprodukt*, $C_8H_{10}N_2O + C_5H_8O_2$, welches auch aus dem freien Amidin und Acetylaceton in A. erhältlich ist; durch Erhitzen auf 140° geht diese Verb. unter Verlust von W. in *2-Methoxyphenyl-4,6-dimethylpyrimidin* (III.) über; derbe Spiefse aus wenig W., F. 96—97°. Die Verseifung von III. mittels HBr ergab das *2-Oxy-*

$$\text{III. } CH_3O\cdot C_6H_4\cdot C{<}{N-C(CH_3) \atop N=C(CH_3)}{>}CH \qquad \text{IV. } HOOC\cdot C{<}{N-C(CH_3) \atop N=C(CH_3)}{>}CH$$

phenyl-4,6-dimethylpyrimidin, $C_{12}H_{12}N_2O$; seidenglänzende Nädelchen aus 50%ig. A., F. 178—179°. — Die Oxydation dieser Base mit $KMnO_4$ lieferte in nur geringer Menge die *4,6-Dimethylpyrimidin-2-carbonsäure* (IV.); seidenglänzende Nadeln aus wenig W., die an der Luft unter Abgabe von Krystallw. trübe werden u. nach dem Trocknen bei 145—146° schm. — Au-Salz. Krystallbüschel; zwl. in W. — Cu-Salz. Hellblaue, derbe, zugespitzte Nadeln. — Pb-Salz. Würfelähnliche Kryställchen. — $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. der S. gelb. Durch Dest. der letzteren wird *4,6-Dimethylpyrimidin*, $C_6H_8N_2$, gewonnen, welches bequemer aus dem Acetylacetonharnstoff (V.) von

$$\text{V. } OC{<}{NH-C(CH_3) \atop N=\!=C(CH_3)}{>}CH \qquad \text{VI. } CO{<}{NH-C(CH_3) \atop NH-\!-\!-CO}{>}CH$$

EVANS (J. pr. Chem. **48**. 429; C. **94**. I. 72) durch Behandlung mit $POCl_3$ und Reduktion des Prod. mit Zinkstaub und W. zugänglich ist. — Strahlige, in W. sll. Krystallm., F. 25°, Kp_{763}. 159° (F. i. D.). — Chlorhydrat. Krystallinische M., die sich auf dem Wasserbade verflüchtigt. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nädelchen. — Pt-Salz, $(C_6H_8N_2)_2H_2PtCl_6$. Orangegelbe Rhomben, F. 103—104°; ll. in W. — Pikrat. Zwl. Blättchen, F. 142—143°.

Das von R. BEHREND aus Harnstoff u. Acetessigester erhaltene *Methyluracil* (VI.) geht beim Erhitzen mit $POCl_3 + PCl_5$ auf 125° in ein Trichlorderivat, $C_5H_3Cl_3N_2$, über, verwandelt sich jedoch beim Kochen mit $POCl_3$ allein in *4-Methyl-2,6-dichlorpyrimidin* (VII.); Nadeln aus wenig Lg., F. 46—47°, Kp. 219°; ll. in Ä., Bzl., $CHCl_3$, A.; wl. in h. W.; flüchtig mit Wasserdampf; der acetamidähnlich riechende Dampf reizt zu Thränen und zum Niesen. — Durch Kochen mit HJ (Kp. 127°) und rotem P ergiebt die Chlorverb. das *Jodhydrat eines 4-Methyl-2-* (oder *6-*) *oxypyrimidins*, $C_5H_7N_2OJ$; gelbliche Rhomboëder aus A. + Ä., die von 150° ab sintern und bei 185—187° unter Dunkelrotfärbung schm.; sll. in W.; die wss. Lsg. giebt mit NH_3 keine Fällung, auf Zusatz von KOH in W. ll. Blättchen, welche das K-Salz der Oxybase sein dürften. — Pikrat. Zugespitzte, zu Gruppen vereinigte Nadeln. — Pt-Salz des Chlorhydrats, orangegelbe Rhomben. — Schüttelt man das 4-Methyl-2,6-dichlorpyrimidin mit rauch., durch PH_4J entfärbter Jodwasserstoffs. 5 Stdn., so erhält man das *Jodhydrat eines Methyljodpyrimidins*, $C_4H_2J(CH_3)N_2\cdot HJ$; citronengelbe Prismen aus W., die, rasch erhitzt, bei 112—114° schm., sich aber schon bei längerem

Erwärmen auf 65° zers. — Die freie Base ist ölig; ihr Pikrat, $C_4H_2J(CH_3)N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, bildet citronengelbe Rhomben vom F. 120—121°. — Löst man die Verb. VII. in 100 Tln. sd. W. und kocht mit 5 Tln. Zinkstaub, so tritt Reduktion zum *4-Methyl-*

VII. $Cl \cdot C{<}^{N-C(CH_3)}_{N=C(Cl)}{>}CH$ VIII. $HC{<}^{N-C(CH_3)}_{N=CH}{>}CH$ IX. $HC{<}^{N-CH}_{N=CH}{>}CH$

pyrimidin (VIII.) ein. Die aus dem Destillat durch Sublimat gefällte Base wird aus dem $HgCl_2$-Doppelsalz durch Digerieren mit konz. Na_2S-Lsg. abgeschieden; leicht flüssiges, narkotisch riechendes Öl, $D^{16}{}_{15,9}$. 0,081, Kp. 141,5—142° (F. i. D.); mischbar mit W. — Au-Salz, $C_5H_6N_2 \cdot AuCl_3$. Gelbe Nädelchen, die gegen 115° unter Dunkelrotfärbung schm. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_5H_6N_2 \cdot 2HgCl_2$. Nadeln, F. 198°. — Pikrat, $C_5H_6N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Rhombische Plättchen oder flache, schief abgeschnittene Nadeln, F. 131—134°; swl. in W. — Die durch Oxydation mit $KMnO_4$ gewonnene *Pyrimidin-4-carbonsäure*, $C_5H_4N_2O_2$, scheidet sich aus W. in körnigen Krystallen ab, die sich gegen 230° bräunen und bei 240° unter Entw. von CO_2 und teilweiser Sublimation schm.; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. rubinrot. — NH_4-Salz, ll., seidenglänzende Nadeln. — Pb-Salz, Krystallpulver. — Ba-Salz, eisblumenähnliche Blätter. — Ca-Salz, radialfaserige Kügelchen. — Cu-Salz, hellblaue Rhomben, die bei 100° trübe werden. — Pt-Salz, rhombische, citronengelbe Krystalle. — Au-Salz, citronengelbe, flache Prismen. — Die Dest. der Carbons. liefert glatt das *Pyrimidin* (IX.); langfaserige Krystallm., F. 20—22°, Kp_{763}. 123,5—124° (F. i. D.); riecht durchdringend narkotisch; mischbar mit W. — Chlorhydrat, blätterige Krystallm. — Nitrat, flache Nadeln. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_4H_4N_2 \cdot HgCl_2$, spitze, gefiederte Nadeln. — Au-Salz, $C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$, Nadeln, F. 226°. — Pikrat, $C_4H_4N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, seidenglänzende, gelbe Nadeln, F. 156°. — Ag-Salz, Stäbchen, die beim Erhitzen verpuffen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1525—38. 16/6. [15/5.*] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

J. **Moitessier**, *Gemischte Verbindungen des Phenylhydrazins und einer anderen organischen Base mit den Metallsalzen.* Die Metallverbb. des Phenylhydrazins können sich mit neuen Molekülen dieser Base u. auch mit anderen Basen (Anilin, Naphtylamin) verbinden. Die hierbei erhaltenen gemischten Verbb. entstehen auch, wenn Phenylhydrazin und eine andere organische Base gleichzeitig auf Metallsalze einwirken. Vf. beschreibt die Darst. der folgenden gemischten Verbb.: Phenylhydrazinanilinzinkjodid, $ZnJ_2C_6H_5NH_2(C_6H_5 \cdot N_2H_3)_2$, feine Nadeln, F. 180°, l. in A. und Ä., zl. in W., Chlf., Bzl. — Phenylhydrazinanilinzinkbromid, $(ZnBr)_3(C_6H_5 \cdot NH_2)_2(C_6H_5 \cdot N_2H_3)_2$, lange Nadeln. — Phenylhydrazinanilinnickelsulfat, $NiSO_4C_6H_5 \cdot NH_2(C_6H_5 \cdot N_2H_3)_2 + 2H_2O$, weißlichgrünes Krystallpulver, wl. in W. und A., unl. in Ä. — Phenylhydrazinanilinkadmiumnitrat, $(CdN_2O_6)_2(C_6H_5 \cdot NH_2)_2(C_6H_5 \cdot N_2H_3)_5$, Krystalle, F. 195°, wl. in W. und A., unl. in Ä. — Phenylhydrazin-α-naphtylaminzinkjodid, $ZnJ_2(C_{10}H_7 \cdot NH_2)(C_6H_5 \cdot N_2H_3)_2$, prismatische Nadeln, zers. bei 115°, l. in A. und Ä., wl. in W. — Phenylhydrazin-β-naphtylaminzinkjodid, $(ZnJ_2)_3(C_6H_5 \cdot N_2H_3)_4(C_{10}H_7 \cdot NH_2)_2$, Krystalle, F. 155°, l. in A. und Ä., zl. in W., Chlf., Bzl. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1336—37. [29/5.*].) HESSE.

Arthur Lachman, *Die Beziehung von dreiwertigem zu fünfwertigem Stickstoff. [Erste Abhandlung.] Die Einwirkung von Zinkäthyl auf Nitro- und Nitrosoverbindungen.* Zur Entscheidung der Frage, ob der Nitrogruppe die Konstitution $-N{<}^{O}_{O}$ oder $-N{\lessdot}^{O}_{O}$ zukommt, wurde die Überlegung benutzt, daſs im letzteren Falle die Nitrogruppe die Rkk. der Nitrosogruppe $-N{=}O$ verdoppelt zeigen muſste. Da nun die Nitrogruppe im Nitroäthan z. B. mit Zinkäthyl unter B. der Verb. $C_2H_5 \cdot NO \cdot (C_2H_5)_2$ reagiert, wurde die Einw. von Zinkäthyl auf Nitrosoverbb., u. zwar zunächst auf einige Nitrosamine studiert. Es zeigt sich, daſs Diäthylnitrosamin und Phenyl-

methylnitrosamin nicht mit Zinkäthyl reagieren. Diphenylnitrosamin reagiert sehr heftig mit Zinkäthyl und liefert, wenn die Rk. durch Verdünnung gemäfsigt wird, zunächst ein Additionsprod. und bei dessen Zers. mit W. unvorhergesehenerweise Diphenylamin und Diäthylhydroxylamin. Auch Nitrosobenzol reagiert sehr heftig mit Zinkäthyl, doch ist die Rk. sehr komplex. Als Hauptprod. entsteht Azoxybenzol und Phenylhydroxylamin, daneben Anilin und Äthylanilin, dagegen kein Diäthylanilin. Azoxybenzol selbst reagiert nicht mit Zinkäthyl, und ist der Vf. der Ansicht, dafs dies Verhalten gegen die BRÜHL'sche Formel $C_6H_5\cdot N{=}N({=}O)\cdot C_6H_5$ spricht. Von den untersuchten Nitroverbb. reagierte Dimethylnitramin nicht. Nitrobenzol lieferte aufser Hydroxylamin keine fafsbaren Prodd. Aus den Resultaten folgert Vf., dafs Nitroäthan und Nitrobenzol in verschiedene Kategorien gehören, und dafs die Konstitution beider $C_2H_5\cdot N{<}^{O}_{O}$ und $C_6H_5\cdot N{<}^{O}_{\mid O}$ sei.

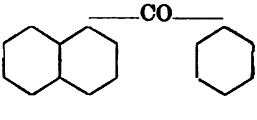
Verbindung $(C_6H_5)_2\cdot N\cdot NOZn(C_2H_5)_2$ entsteht, wenn man 4 g Zinkäthyl mit 100 ccm Bzl. mischt und 6 g Diphenylnitrosamin hinzufügt. Das Bzl. wird in der Kälte durch CO_2 abgeblasen. Die Verb. ist in den gewöhnlichen Solvenzien unl. u. schrumpft bei 135—140° zusammen. Die Zers. durch W. ist in der Einleitung besprochen. (Amer. Chem. J. **21**. 433—46. Mai. [März.] Oregon. Chem. Lab. d. Univ.)
POSNER.

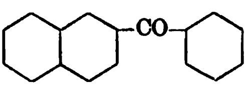
Julius Stieglitz und **R. H. Mc. Kee**, *Über die Darstellung von Alkylisoharnstoffen aus Cyanamiden* Die zuerst von LENGFELD und STIEGLITZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 926; C. **94**. I. 903) beschriebenen Alkylisoharnstoffe, z. B. $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot OC_2H_5$, unterscheiden sich von den analogen Imidoäthern, z. B. $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot OC_2H_5$, dadurch, dafs sie gegen Amine kaum reaktionsfähig sind und von Salzs. nur relativ schwer zerlegt werden unter B. von Carbaniliden u. Chloralkylen. Um das sich hier dokumentierende ungewöhnliche Verhalten der Doppelbindung zwischen C und N näher untersuchen zu können, bedurften die Vff. einer grofsen Reihe von Alkylisoharnstoffen; die Gewinnung dieser Körper ist mit quantitativer Ausbeute möglich, wenn man 1,5—2 Mol.-Gew. trockenes HCl-Gas in die eisgekühlte Lsg. von 1 Mol.-Gew. eines substituierten Cyanamids in 8—10 Mol.-Gew. absol. A. einleitet. So wurde aus *Phenylcyanamid (Cyananilin)*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CN$, der *Äthylisophenylharnstoff (Iminophenylcarbaminsäureester)*, $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot OC_2H_5$, gewonnen, wasserhelles, basisch riechendes Öl; Kp_{19}. 138,5°; ll. in Ä., A., $CHCl_3$, Bzl.; sl. in Lg.; etwas l. in W. mit stark alkal. Rk.; Brechungsexponent bei 23° = 1,5575. — Pt-Salz, $(C_9H_{12}N_2O)_2H_2PtCl_6$. Tief gelb gefärbt; swl. in W.; zwl. in A. — Durch trockenes HCl-Gas zers. sich der Harnstoffäther bei 78° unter B. von *Phenylharnstoff*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, und Entw. von Chloräthyl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1494—96. 12/6. [8/5.] Chicago.)
STELZNER.

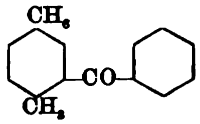
Br. Pawlewski, *Überführung von Phenylcarbylamin und Phenylsenföl in Acetanilid. Phenylcarbylamin*, $C_6H_5\cdot NC$, vereinigt sich, wie bekannt, mit H_2S zu Thioformanilid, $C_6H_5\cdot NH\cdot CHS$, und giebt mit Eg. Formanilid, $C_6H_5\cdot NH\cdot CHO$, neben etwas Acetanilid, $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. — Erhitzt man Phenylcarbylamin mit *Thioessigsäure*, $CH_3\cdot CO\cdot SH$, so bildet sich unter Entw. von H_2S und brennbaren Gasen *Acetanilid*. — Die Überführung des *Phenylsenföles*, $C_6H_5\cdot N:CS$, in das gleiche Prod. wurde von WERNER (J. Chem. Soc. London **59**. 544; C. **91**. II. 23) durch dreistündiges Erhitzen mit Essigs. im Rohr auf 135—140° bewirkt; mit Thioessigs. vollzieht sich diese Rk. schon bei 1/2-stünd. Kochen. — *Dichloressigsäure*, $Cl_2HC\cdot COOH$, erzeugt aus Phenylcarbylamin und Phenylsenföl das schon bekannte *Dichloracetanilid*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$, vom F. 117—119°. Letzteres ist in W. swl. (0,009% bei 20°, 0,49% bei 100°), schm. nicht unter W. und sublimiert noch nicht bei 100°; das den

gleichen F. besitzende Acetanilid schm. unter W. bei 86—87°, sublimiert bei 90 bis 95° in Blättchen und ist in W. leichter l. (0,46%$_0$ bei 20°, 0,84%$_0$ bei 50°, 3,45%$_0$ bei 80°). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1425—26. 12/6. [12/5.] Chem. Lab. der Techn. Hochschule. Lemberg.) Stelzner.

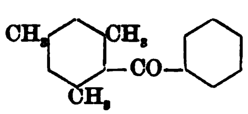
W. Meigen, *Krystallographische Untersuchung einiger aromatischer Ketone.* (*Mit 5 Figuren.*) Die Verbb. 1—4 wurden von Elbs nach der modifizierten Friedel-Craft'schen Methode dargestellt. 1. *α-Naphtylphenylketon* (J. pr. Ch. **35**. 502), F. 75,5°, Kp. 385°. Rhombisch, sphenoidisch-hemiëdrisch, 0,83862 : 1 : 0,40674. Wasserhelle, durchsichtige Tafeln oder Prismen mit gut spiegelnden, jedoch meist gekrümmten Flächen. Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach {100}. Negative Doppelbrechung.

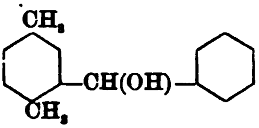
1. 

2. 

3. 

— 2. *β-Naphtylphenylketon*, F. 82°. Rhombisch, 0,83910 : 1 : 0,84411. Schwach gelbliche Säulen. Negative Doppelbrechung. Schwacher Pleochroismus. — 3. *p-Xylylphenylketon* (J. pr. Ch. **35**. 472), F. 36°, Kp. 317,2°. Rhombisch, 0,83712 : 1 : 0,40484. Wasserhelle, stark glas- bis diamantglänzende kurze Prismen oder Tafeln. — 4. *Mesitylphenylketon* (J. pr. Ch. **35**. 485), F. 35°, Kp. 318—319°. Rhombisch, sphenoidisch-

4. 

5. 

hemiëdrisch, 0,76825 : 1 : 0,22435. Schwach gelbliche, nicht ganz klare, matt glasglänzende Säulen oder Tafeln. Starke Doppelbrechung. — An 2. und 3. waren Pyramidenflächen nicht entwickelt, wegen der Winkelübereinstimmung mit 1 und 4 ist zu vermuten, dafs auch jene hemiëdrisch sind. — 5. *p-Xylylphenylcarbinol* (J. pr. Ch. **35**. 475), F. 88°. Hexagonal, rhomboedrisch-hemiëdrisch, a : c = 1 : 0,50016. Wasserhelle, durchsichtige Säulen nach der Vertikalaxe. Starke positive Doppelbrechung. (Z. Krystall. **31**. 216—22. Freiburg i. Br.) Hazard.

A. Klages und **E. Fanto**, *Über das 1,1-Diphenylbuten-1-on-3.* Das dem Mesityloxyd, $CH_3\cdot CO\cdot CH : C(CH_3)_2$, entsprechende *1,1-Diphenylbuten-1-on-3*, $CH_3\cdot CO\cdot CH : C(C_6H_5)_2$, war durch direkte Kondensation von Aceton mit Benzophenon nicht erhältlich, jedoch auf dem Wege der Acetessigestersynthese darstellbar. Aus *Benzophenonchlorid*, $(C_6H_5)_2\cdot CCl_2$ (Kp_{16}. 172°), und Na- oder besser Cu-Acetessigester bildete sich bei mehrstündigem Kochen in Bzl. der *β-Diphenyl-α-acetakrylsäureäthylester*, $CH_3\cdot CO\cdot C(CO_2C_2H_5) : C(C_6H_5)_2$, vom F. 76°, der sich mit Acetessigester, Desoxybenzoïn, Benzylcyanid oder Brom nicht vereinigt, gegen sd. verd. Schwefels. recht beständig ist u. von konz. S. mit kirschroter Farbe gel. wird. — Oxim, $C_{16}H_{19}O_2N\cdot$ Krystalle; F. 136—138°; ll. in A., Bzl. — Mit Phenylhydrazin in Eg. liefert der Ester das *Pyrazolon*, $\begin{matrix}CH_3\cdot C{=}N\\ (C_6H_5)_2\cdot C : \dot{C} : CO\end{matrix}{>}N\cdot C_6H_5$, glänzende, gelbe Nadeln aus A.; F. 182—183°. — Durch mehrstündiges Kochen des Esters mit alkoh. KOH entstand die *β-β-Diphenyl-α-acetakrylsäure*, $CH_3\cdot CO\cdot C(CO_2H) : C(C_6H_5)_2$; Nadeln aus W., die bei 143° schm. und sich bei 150° lebhaft zers. — Das Ag-Salz vom F. 169—170° wird am Licht leicht reduziert. — Beim Destillieren im Vakuum geht die S. unter Abspaltung von CO_2 in das *1,1-Diphenylbuten-1-on-3* über; Krystalle; $D^{16}{}_4$. 1,08; F. 33°; Kp_{18}. 190°. — Oxim, $C_{16}H_{15}ON$. Nadeln aus Lg.; F. 88°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1433—36. 12/6. [10/5.] Univ.-Lab. Heidelberg.) Stelzner.

O. **Wallach**, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 46. Abhandlung. Über Pinol.* (Frühere Mitteilungen über Pinol: LIEBIG's Ann. **253**. 252; C. **89**. II. 976; LIEBIG's Ann. **259**. 309; C. **91**. I. 77; LIEBIG's Ann. **277**. 113; C. **93**. II. 1056; LIEBIG's Ann. **281**. 161; C. **94**. II. 587; LIEBIG's Ann. **291**. 351; C. **96**. I. 1244; Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2708; C. **95**. II. 1158).

I. Umwandlungsprodukte des Pinoltribromids. [Mitbearbeitet von **W. Stiehl** (Inaug.-Diss. Zürich 1897) und **Ad. Sieverts** (Inaug.-Diss. Göttingen 1898).] Die aus den früheren Verss. (l. c.) hervorgehende Konstitutionsformel des Pinols (vgl. C. **95**. II. 1158) erklärt manche Umwandlungen des Pinoltribromids nicht. Vf. hat daher dieses noch eingehender studiert. Läfst man Silberacetat auf Pinoltribromid in Eg.-Lsg. einwirken, so entsteht unter Elimination eines lose gebundenen Br-Atoms der *gebromte Ester*, $C_{10}H_{17}OBr_2 \cdot OCOCH_3$, F. 118—120°. Läfst man dagegen das Ag-Acetat auf das Tribromid in Ggw. von Essigäther einwirken, so wird ein dem gewöhnlichen Pinoldibromid isomeres *Isopinoldibromid* erhalten, welches auch durch Erhitzen von Pinoltribromid mit Chinolin auf dem Wasserbade gewonnen werden kann. Das Isopinoldibromid hat denselben F. 94° wie das Pinoldibromid, aber eine andere Krystallform. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig, es ist ungesättigt, giebt beim Bromieren ein *Tetrabromid*, $C_{10}H_{16}OBr_4$, harte Krystalle aus Eg., F. 132°. Bei Einw. von HBr-Eg. entsteht das gewöhnliche Pinoltribromid. Bei vierstünd. Kochen mit wss. KOH giebt Isopinoldibromid *i-Carvon*:

$$C_{10}H_{16}OBr_2 = 2HBr + C_{10}H_{14}O.$$

Dieselbe Verb. entsteht auch beim Kochen von Pinoltribromid mit 10%ig. KOH: ein neuer Weg vom Pinol zum Carvon (vgl. LIEBIG's Ann. **291**. 355; C. **96**. I. 1244). — Beim Erwärmen von Isopinoldibromid mit Natriummethylatlsg. entsteht Carveolmethyläther oder Carvakrolmethyläther.

Die obigen Resultate würden dafür sprechen, dafs dem Pinoltribromid die Formel:

$$\begin{array}{l} BrHC \cdot CBr(CH_3) \cdot CH(OH) \\ H_2C \cdot CH[CBr(CH_3)_2] \cdot CH_2 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} BrHC \cdot CBr(CH_3) \cdot CHBr \\ H_2C \cdot CH[C(OH)(CH_3)_2] \cdot CH_2 \end{array}$$

zukäme. Doch entspricht das Verhalten des Pinoltribromids und des Isopinoldibromids bei der Reduktion, bei welcher aus beiden Prodd. dieselbe Verb. entsteht, nicht diesen Formeln. Wird Isopinoldibromid mit Eg. und Zinkstaub behandelt, so entsteht ein von den Ketonen der Carvonreihe verschiedenes Keton, das *Pinolon*, $C_{10}H_{16}O$, welches früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2708; C. **95**. II. 1158) durch Reduktion des Tribromids gewonnen wurde (besseres Verf.!). — Der entsprechende Alkohol, das *Pinolol*, $C_{10}H_{17} \cdot OH$, ist eine angenehm linaloolartig riechende Fl. (vgl. l. c., wo auch die übrigen Derivate beschrieben sind). — Obige Formeln für Pinoltribromid liefsen erwarten, dafs bei der Reduktion Verbb. der Carvonreihe entstehen müfsten. Das Pinolon gehört aber sicher einer anderen Reihe an.

II. Über Pinolnitrosochlorid und Pinolisonitrosochlorid. (Mitbearbeitet von **R. Sieverts**.) Das früher (LIEBIG's Ann. **253**. 261; C. **89**. II. 976) beschriebene Pinolnitrosochlorid zeigte bei neuer Darst. den F. 116—120°, ist unl. in Methylalkohol, l. in Chlf. und Bzl. mit blauer, beim Erhitzen dunkler werdender Farbe. Wie aus den Molekulargewichtsbestimmungen erfolgt, ist Pinolnitrosochlorid dimolekular und mufs daher als *Pinolbisnitrosochlorid* bezeichnet werden. In Lsg. ist dasselbe teilweise dissociiert, die Dissociation schreitet beim Erwärmen fort. Die monomolekulare Verb. giebt die blauen Lsgg. Bei längerem Aufbewahren und schneller beim Einleiten von HCl in ein Gemisch von 5 g Pinolbisnitrosochlorid mit 50 ccm Essigäther geht das Pinolbisnitrosochlorid in das monomolekulare *Pinolisonitrosochlorid*, $C_{10}H_{16}O \cdot NOCl$, farblose Prismen (aus Essigäther), F. 131—150° (zers.), über, giebt bei Einw. von Basen dieselben Nitrolamine wie Pinolbisnitrosochlorid.

Letzteres wird wahrscheinlich bei Einw. der Amine zunächst in das monomolekulare Pinolisonitrosochlorid übergehen. — Beim Erwärmen mit Methylalkohol geben beide Nitrosochloride die *Methoxylverbindung*, $C_{10}H_{16}<^{NOH}_{OCH_3}$, Nadeln, F. 138°, mit Äthylalkohol die *Äthoxylverbindung*, $C_{10}H_{16}<^{NOH}_{OC_2H_5}$, schöne Prismen, F. 100°. (LIEBIG's Ann. **306**. 267—82. 25/5. Göttingen. Univ.-Lab.) HESSE.

L. Balbiano, *Über die Oxydationsprodukte der Camphersäure.* Bei der Reduktion der Säure $C_8H_{12}O_5$, dem Hauptoxydationsprod. der Camphers. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 289; C. **97**. I. 598) erhielt Vf. neben α-β-β-Trimethylglutars. eine Laktons. von der Zus. $C_8H_{12}O_4$. Auf Grund der im folgenden mitgeteilten Verss. kommt dieser S. von den zwei möglichen Formeln (I. u. II.) die einer *3-Dimethyl-4-methylpentan-2,5-olidsäure* (II.) zu:

I. $HO_2C\cdot \overline{C(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO}$ (—O—) II. $\overline{OC\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH}\cdot COOH$ (—O—)

III. $\overline{OC—CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CBr}\cdot CO_2H$ (—O—)

a. Umwandlung der Laktonsäure in α-β-β-Trimethylglutarsäure. Beim Erhitzen von 5 g Laktons. mit 25 ccm HJ auf 140—150° im Einschmelzrohr wurden 81% der Laktons. in die α-β-β-Trimethylglutars., F. 88—89°, übergeführt.

b. Einw. von Brom auf die Laktons. Dieselbe führte zu einem stabilen *Bromderivat*, $C_8H_{11}BrO_4$, kleine glänzende, weifse Prismen, F. 142—145°. Eine Laktons. von der Formel I. könnte, wie Vf. durch Formelbilder näher erläutert, kein Bromderivat liefern, nur eine Bromlaktons. von der Formel III. ist existenzfähig, ohne sich sofort in ein Dilakton umzuwandeln. Beim Erhitzen mit Alkalien zers. sich diese Bromlaktons., die ihr Brom schon bei der Behandlung mit W. abgiebt, in Oxals. und eine flüchtige zweibasische *Säure* $C_{12}H_{22}O_4$, resp. $C_{12}H_{20}O_4$, glasglänzende Plättchen, F. 67—69°, deren Natur Vf. noch nicht aufklären konnte.

IV. $\overline{CO\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2CO}$ (—O—) V. $\overline{CO\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CHBr\cdot CO}$ (—O—)

c. Umwandlung der α-β-β-Trimethylglutars. in die 3-Dimethyl-4-methylpentan-2,5-olidsäure. α-β-β-Trimethylglutarsäureanhydrid (IV.) giebt beim Erhitzen mit Brom ein *Bromtrimethylglutarsäureanhydrid*, $C_8H_{11}BrO_3$ (V.), weifse, klebrige Nadeln, sll. in Bzl., unl. in PAe., bei 178° erweichend, bei 186—188° schm. Dieses liefert, mit absolutem A. behandelt, den Diäthylester der *Bromtrimethylglutarsäure*, $CO_2C_2H_5\cdot CH(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot CHBr\cdot CO_2C_2H_5$, die 3-Dimethyl-4-methylpentan-2,5-olids., $C_8H_{12}O_4$, F. 162—164°, neben geringen Mengen ihres Äthylesters. Zur Identifizierung der Laktons. bereitete Vf. ihr Calciumsalz, $(C_8H_{11}O_4)_2Ca + 2H_2O$, sowie daraus ihr charakteristisches Bleisalz, $(C_8H_{11}O_4)_2Pb + 2H_2O$, glänzende prismatische Nadeln, l. in W. Dieses schm. wasserhaltig bei 130—136°, entwässert erweicht es bei 168°, ist bei 174° geschm. und erstarrt beim Abkühlen zu einer durchscheinenden glasigen M. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. 422—27. 7/5. Rom. Königl. Chem.-pharm. Univ.-Inst.) ROTH.

A. Haller, *Über neue Verbindungen des Camphers mit den Aldehyden.* Zur Fortsetzung seiner früheren Unters. (C. r. d. l'Acad. des sciences **113**. 22; C. **91**. II. 349) hat Vf. die Einw. von Piperonal, m- und p-Methoxybenzaldehyd auf Campher und die Reduktion der entstehenden Kondensationsprodd. studiert. *m-Methoxybenzylidencampher* (I.) wird durch Einw. von 7 g Na-Draht auf eine Lsg. von 50 g

Campher in absol. Ä., Erhitzen des Gemisches bis zum Aufhören der Rk., Eintragen von 100 g m-Methoxybenzaldehyd, Behandeln des Reaktionsprod. mit W. und Dest. der äther. Lsg. gewonnen, lange Nadeln (aus Ä. und PAe.), F. 51—52°, Kp_{10}. 208°, löslicher in A., Ä., Bzl., PAe., als die isomeren o- und p-Methoxybenzylidencampher. Bei der Reduktion der Verb. in alkoh. Lsg. mit Na-Amalgam entsteht *m-Methoxybenzylcampher* (II.), ölige Fl., Kp_{10}. 205—206°.

$$\text{I.}\quad C_8H_{14}\left<\begin{matrix}C:CH^1\cdot C_6H_4(OCH_3)^3\\ |\\ CO\end{matrix}\right. \qquad \text{II.}\quad C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CH\cdot CH_2{}^1\cdot C_6H_4(OCH_3)^3\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$$

p-Methoxybenzylidencampher oder Anisalcampher (III.), wird aus Anisaldehyd in gleicher Weise gewonnen, orthorhombische Krystalle, F. 125°, giebt bei der Reduktion mit Na-Amalgam in alkoh. Lsg. (versetzt mit H_2SO_4) den *p-Methoxybenzylcampher* oder *Anisylcampher* (IV.), orthorhombische Prismen, F. 71°.

$$\text{III.}\quad C_8H_{14}\left<\begin{matrix}C:CH^1\cdot C_6H_4(OCH_3)^4\\ |\\ CO\end{matrix}\right. \qquad \text{IV.}\quad C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CH\cdot CH_2{}^1\cdot C_6H_4\cdot(OCH_3)^4\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$$

Beim Vergleich der FF. der vorstehenden Verbb. mit denen der früher (l. c.) dargestellten Isomeren ergiebt es sich, daſs der F. der o-Verb. zwischen dem F. der m-Verb. als niedrigstem und dem der p-Verb. als höchstem F. liegt.

Bei der Einw. von Piperonal auf Natriumcampher wird *Piperonylidencampher* (V.), farblose Nadeln, F. 159°, weniger l. in A. und Ä., als die analogen Verbb., giebt bei der Reduktion *Piperonylcampher*, weiſse Blättchen, F. 70°, und auſserdem ein zweites Reaktionsprod., das *Piperonylpiperonylat* (VI.), Nadeln, F. 97°, erhalten.

$$\text{V.}\quad C_8H_{14}\left<\begin{matrix}C:CH\cdot C_6H_3\left<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>CH_2\\ |\\ CO\end{matrix}\right. \qquad \text{VI.}\quad CH_2\left<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>C_6H_3\cdot CO_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_3\left<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>CH_2$$

Das letztere Prod. wird vom Piperonylidencampher auf Grund seiner geringen Löslichkeit in Alkohol getrennt. Beim Verseifen des Piperonylpiperonylats entsteht Piperonyls. und *Piperonylalkohol*, welcher auch aus dem ursprünglichen Reaktionsgemenge isoliert werden kann, weiſse Nadeln, F. 51—52°. Bemerkenswert ist die sehr leichte Reduzierbarkeit der Aldehydderivate des Camphers, welche sich auf die Gruppe C : C erstreckt und die CO-Gruppe intakt läſst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1270—74. [23/5.*].) Hesse.

R. W. Allen, *Der Dampfdruck des Camphers.* In gleicher Weise, wie beim Naphtalin (Proceedings Chem. Soc. **15**. 122; siehe Seite 117), bestimmt Vf. beim Campher den Dampfdruck von 0—80°. Die Resultate weichen von den früher von Ramsay u. Young erhaltenen ab. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 135. 24/5.) Posner.

George Bertram Cockburn, *Isomere Fencholensäuren.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **99**. I. 1195.) Das beim Kochen von Fenchonoxim mit verd. Schwefels. erhaltene Gemisch beider Nitrile hat den Kp. 214—219°, das reine Nitril der flüssigen S. 211—212°, das der festen Säure 217—219°. Verseift man das rohe Nitril mit alkoh. Kali, verjagt den A. durch einen Dampfstrom und verd. mit W., so scheidet sich das α-Amid aus. Die abfiltrierte Lsg. liefert beim Eindampfen, Ansäuern und Ausäthern *β-Fencholensäure*, $C_9H_{15}COOH$. Krystalle aus PAe. Kp_{12}. 140,5—141,5°. $[\alpha]_D$ in alkoh. Lsg. +19,64°, ll. in A., Ä., weniger in Bzl. und Eg., wl. in k. W. Ammoniumsalz. Weiſses Pulver, das bei 100° alles Ammoniak verliert. Ca-Salz, $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ca + 3H_2O$. Feine Nadeln; zwl. in k. A. und k. W. Ba-Salz, $(C_{10}H_{15}O_2)_2Ba + 7H_2O$. Platten; zwl. Mg-Salz krystallisiert mit $7H_2O$. Cu-Salz. Grüne Krystalle. Zn-, Fe-, Hg- und Pb-Salz fallen aus den Chloriden

als wl. Ndd. aus. *β-Fencholenamid*, $C_9H_{15}CONH_2$. Das Ammoniumsalz wird im Rohr 5 Stdn. auf 180° erhitzt. Seidige Nadeln aus PAe. und A. F. 86,5—87,5°; ll. in Ä., A., wl. in PAe. Es liefert mit Phosphorsäureanhydrid das reine *β-Fencholennitril*. Klare, farblose Fl. $D^{15,6}$. 0,9203. $[\alpha]_D$ in A. +43,66°. Kp. 217—219°. *α-Fencholensäure*, $C_9H_{15}COOH$. Entsteht durch Verseifen ihres vorher erwähnten Amids. Dickes, farbloses Öl. Kp_{12}. 136—138°. D^{16}. 1,0069. $[\alpha]_D$ = +30,73°; unl. in W. Ca-Salz, $(C_{10}H_{15}CO_2)_2Ca + 4H_2O$. Krystallinisch. *α-Fencholennitril*. Entsteht aus dem Amid mit P_2O_5. Öl. Kp. 211—212°, $D^{15,6}$. 0,9136. $[\alpha]_D$ in Alkohol +28,98°. Beide SS. entfärben Brom in PAe.-Lsg. unter Bromwasserstoffentw. Aus der festen S. läfst sich eine *Verbindung* $C_{10}H_{17}O_2Br$ isolieren. Lange, dünne Nadeln. F. 80—81°. Die flüssige S. giebt beim Erhitzen mit Eg. und Bromwasserstoffsäure eine Verb. vom F. 96—100°. (J. Chem. Soc. London **75**. 501—7. Juni.) Posner.

W. Trevor Lawrence, *Die Synthese und Bereitung der Terebin- und Terpenylsäure.* (J. Chem. Soc. London **75**. 527—33. — C. **99**. I. 1157.) Posner.

Arthur Lapworth, *Derivate von α-α'-Dibromcamphersulfonäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **99**. I. 882.) Die *α-α'*-Dibromcamphersulfonsäure scheint mit W. in verschiedenen Verhältnissen zu krystallisieren. Beim langsamen Verdunsten des W. entstehen Krystalle, die unter 100° schm., aus h. W. solche vom F. 128—133°, letztere geben hierbei W. ab und schm. dann bei 156—159°, enthalten aber auch noch 1 Mol. W., das nur schwer entweicht. Aus Äthylacetat und Lg. erhält man wasserfreie Prismen vom F. 245—252°. Ammoniumsalz, $C_{10}H_{14}Br_2OSO_3NH_4$. Kurze Nadeln aus W., sll. in W. und A.; unl. in Ä. Die Lsg. giebt mit neutralen Metallsalzen keine Ndd.; dagegen mit basischem Bleiacetat. $[\alpha]_D$ in W. (1,5146 g in 50 ccm) +51,5°. Kaliumsalz, $C_{10}H_{13}Br_2OSO_3K + 4H_2O$. Prismen oder Nadeln aus W.; sll. in W.; wl. in A. Calciumsalz, $(C_{10}H_{13}Br_2OSO_3)_2Ca + 10H_2O$. Glänzende Prismen oder Nadeln aus W.; zwl. in k. W. Bariumsalz, $(C_{10}H_{13}Br_2OSO_3)_2 \cdot Ba + 15H_2O$. Lange Nadeln; zwl. in k. W.; unl. in A. Zinksalz, $(C_{10}H_{13}Br_2O \cdot SO_3)_2Zn + 15H_2O$. Weifse Nadeln; ll. in W. Das *Dibromcamphersulfopiperidid*, $C_{10}H_{13}Br_2OSO_2NC_5H_{10}$, krystallisiert aus Essigester in orthorhombischen, durchsichtigen Platten oder Prismen; ll. in Bzl., Chlf. und Eg.; l. in A. und Essigester; swl. in PAe.; unl. in W. *Monobromcamphersulfopiperidid*, $C_{10}H_{14}BrOSONC_5H_{10}$, zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse. *α-α'-π-Tribromcampher*, $C_{10}H_{13}Br_3O$, ist ll. in A., Bzl., Ä. und Eg.; zll. in PAe. Lange, farblose Nadeln. (J. Chem. Soc. London **75**. 558—75. Juni. Chemical Department. School of Pharmacy. London.) Posner.

Minguin, *Ätzfiguren, aus denen die enantiomorphe Struktur des Rechts- und Links-Benzylidencamphers hervorgeht.* Die Krystalle des Benzylidencamphers zeigen keine hemiëdrischen Flächen, äufserlich eine vollkommene Symmetrie u. trotzdem in Lsg. ein optisches Drehungsvermögen. Taucht man aber Benzylidencampher ca. 1 Minute lang in Toluol oder Bzl., so werden auf den Flächen m schöne, u. Mkr. asymmetrisch erscheinende Ätzfiguren hervorgerufen. Die auf dem Linksbenzylidencampher entstehenden Figuren sind enantiomorph mit den auf dem Rechtsbenzylidencampher erhaltenen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1335—36. [29/5.*] Nancy. Univ.-Lab.) Hesse.

A. Haller u. P. Th. Müller, *Über die Molekularrefraktionen, Molekulardispersionen und das spezifische Drehungsvermögen der Verbindungen des Camphers mit einigen aromatischen Aldehyden.* Vff. beschreiben, wie die obigen Daten ermittelt sind, u. stellen die erhaltenen Resultate in einer Tabelle zusammen. Nach den Best. von Kannonikoff und von Brühl scheint der Campher sich optisch wie eine gesättigte Verb. zu verhalten. Die Kondensationsprodd. des Camphers mit den Alde-

hyden von der allgemeinen Formel $C_8H_{14}<\begin{matrix}C{=}CHR\\ |\\ CO\end{matrix}$, müssen also nur vier doppelte Bindungen enthalten. Die gefundenen Daten für die Molekularrefraktion und Dispersion sind aber bedeutend gröſser, als die berechneten Werte. Während ferner das spezifische Drehungsvermögen des Camphers ca. 42° beträgt, ist das der Kondensationsprodd. mit den aromatischen Aldehyden zehnmal so groſs: *Benzylidencampher*, $[\alpha]_D = +421,25°$. — *Piperonalcampher*, $[\alpha]_D^{..} = +435,40°$. — *Cuminalcampher*, $[\alpha]_D = +495,68°$. — *o-Methoxybenzylidencampher*, $[\alpha]_D = +431,50°$. — *m-Methoxybenzylidencampher*, $[\alpha]_D^{..} = +379,35°$. — *p-Methoxybenzylidencampheranisalcampher*, $[\alpha]_D = +467,07°$. — Hebt man dagegen die doppelte Bindung, welche die Aldehydreste mit dem Camphermolekül verbindet, durch Reduktion auf, so verschwinden die bei den obigen Kondensationsprodd. beobachteten Anomalien. Über diesen Punkt werden die Vff. später berichten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1370—73. [5/6.*].) Hesse.

P. Duden u. **W. Pritzkow**, *Über einige Abkömmlinge des Aminocamphers.* Der von Schiff (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 1404; C. **80**. 630) durch Reduktion von Nitrocampher gewonnene Aminocampher ist mit der aus Isonitrosocampher (Claisen, Liebig's Ann. **274**. 91; C. **93**. I. 982) gewonnenen Base identisch. Vf. beschreibt eine Methode zur Darst. von Aminocampher aus Isonitrosocampher, welche die Anwendung einer gröſseren Menge Material gestattet, sowie folgende neue Derivate desselben: Pikrat des Aminocamphers, lange Nadeln zers. bei 191°. — Saures Oxalat des Aminocamphers, Blättchen, F. 194°, wl. in A. u. W. — Jodhydrat, flache Nadeln, F. 252—253°, unter Zers. — Bei der Einw. von Jodmethyl auf Aminocampher entsteht ein Gemenge der primären, sekundären und tertiären Base, welche mittels salpetriger S. getrennt werden. Der *Monomethylaminocampher*, $C_{11}H_{19}NO$, ist ein im Kältegemisch erstarrendes Öl; Kp_{746}. 241°. — Chlorhydrat, flache Prismen (aus A. + Ä.), F. 228°, unter Zers. — Jodhydrat, Prismen, F. 201—202°. — Saures Oxalat, F. 191°, leichter l. in W. als das Salz des Aminocamphers. — Pikrat, $C_{11}H_{19}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$, F. 187°. — *Nitrosomonomethylaminocampher*, $C_{11}H_{18}N_2O_2$, verfilzte Nadeln (aus Bzl. + Lg.), F. 78°. — *Acetylmonomethylaminocampher*, $C_{13}H_{21}NO_2$, farblose Blättchen, F. 105°. — *Harnstoff des Monomethylaminocamphers*, $C_{12}H_{20}N_2O_2$, rechteckige Tafeln, F. 185°. — Bei der Reduktion von Monomethylaminocampher mit Na in alkoh. Lsg. entsteht *Monomethylaminoborneol*, $C_{11}H_{21}NO$, dickes, bei längerem Stehen krystallinisch erstarrendes Öl, Kp. 257—258°.

Dimethylaminocampher, $C_{12}H_{21}NO$, durch Einw. von 2 Mol. CH_3J auf Aminocampher gewonnen, farblose Prismen (aus Lg.), F. 37°, Kp_{745}. 242—243°. — Chlorhydrat, sechsseitige Prismen, F. 220—222°. — Jodhydrat, lange, derbe Prismen, F. 243°. — Oxalat, dicker Sirup, zeigt wenig Neigung zum krystallisieren. — Pikrat, $C_{12}H_{21}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$, F. 213°, unter Zers. — *Dimethylaminoborneol*, $C_{12}H_{23}NO$, Prismen (aus Lg.), F. 80°, Kp_{755}. 259—261°. — In äther. Lsg giebt Dimethylaminocampher mit CH_3J ein *Jodmethylat des Dimethylaminocamphers*, Tafeln, F. 206°, ll. in W., Chlf. u. A. — Die bei Einw. von Silberoxyd entstehende *Ammoniumbase des Dimethylaminocamphers* giebt ein Chloroplatinat, $(C_{13}H_{24}NOCl)_2PtCl_4$, orangefarbene Krystalle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1538—43. 12/6. [25/5.] Jena. Univ.-Lab.)

Hesse.

R. W. Allen, *Der Maximaldruck des Naphtalindampfes.* Vf. bestimmt genau den Dampfdruck des Naphtalins, der für die Gasingenieure von groſser Wichtigkeit ist. Es zeigen sich erhebliche Abweichungen von den wenigen älteren Angaben. Auſser den Drucken wird noch für die Temperaturen von 0—130° die Menge Naphtalin festgestellt, welche nötig ist, um einen Kubikmeter Gas zu sättigen. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 122—23. 11/5.) Posner.

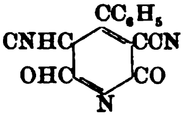
N. Ljubawin, *Bemerkung über Naphtateer.* Vf. veröffentlicht Unterss. von RESWJAKOW, RUDENKO u. AREFJEW über den Teer, welcher bei der Leuchtgasgewinnung aus Naphtarückständen entsteht. Es wurde außer der Anwesenheit von Bzl., Naphtalin und Anthracen in der Fraktion 235—245° die Anwesenheit von *β-Methylnaphtalin* konstatiert, welches sich im Kältegemisch ausschied. Nach Entfernen der in der Kälte gebildeten Krystalle wird aus einer anderen Fraktion 240—250° *α-Methylnaphtalin* erhalten. Flüchtige SS. und Phenole sind in isolierbarer Menge nicht vorhanden; organische Basen liefsen sich in den Fraktionen zwischen 215 und 265° nachweisen. (Vgl. hierzu LJETNI, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **6**. I. 274; **9**. I. 269; **10**. I. 237; DINGL. Pol. J. **239**. 72; C. **81**; RUDNJEW, DINGL. Pol. J. **239**. 72; C. **81**; NIKIFOROW, Chem.-Ztg. **1896**. 8.) (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 358—64. 15/5. [Dezember 1898.] Moskau. Techn. Univ.-Lab.) DAUGE.

Icilio Guareschi, *Über Dicyandioxypyridine.* Vf. teilt die Ergebnisse der angekündigten Unterss. über die Rkk. zwischen Aldehyden, wie Benzaldehyd, Anisaldehyd, Furfurol etc., NH_3 u. Cyanessigester mit. (Vgl. Atti R. Accad. Torino [3] **32**. 11; C. **97**. I. 927.)

I. Einw. von Benzaldehyd auf Cyanessigester bei Ggw. von NH_3. Ein Gemisch von 11 ccm C_6H_5CHO (etwa 1 Mol.) u. 26 ccm Methyl- u. Äthylcyanessigester (etwa 2 Mol.) werden mit 25 ccm NH_3 (D. 0,914) versetzt. Die sich allmählich aus der Lsg. abscheidende krystallinische M. wird nach dem Abfiltrieren u. Waschen mit sd. W. behandelt, worin sie sich bis auf einen Rest (Verbindung A.) löst, u. aus dem sie in glänzenden, farblosen Nadeln auskrystallisiert. Dieselben Krystalle wurden erhalten bei der Einw. von trockenem NH_3-Gas auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Cyanessigester, und erwiesen sich als das *Ammoniumsalz des γ-Phenyl-β,β-dicyan-α,α-dioxypyridins*, $C_{13}H_6(NH_4)N_3O_2 + 2H_2O$. Es ist unl. in HCl, zers. sich beim Erhitzen unter NH_3-Entw., läfst sich leicht in die entsprechenden Silber-, Kalk-, Baryt- etc.-Salze überführen, giebt mit Nikotinchlorhydrat (aber nicht mit Coniinchlorhydrat) einen charakteristischen krystallinischen Nd., reagiert mit Coniinbromhydrat, fällt die Lsgg. von Chinin, Chinidin, Codeïn etc., aber nicht die von Morphinsulfat. — *γ-Phenyl-β,β-dicyan-α,α-dioxypyridin* (*o-Phenyldicyanglutakonimid*), $C_{13}H_7N_3O_2 + 3H_2O$ (Formel I.). Aus dem Ammoniumsalz durch Umsetzung in das Silbersalz und Zers. dieses Salzes mittels H_2S. Aus W. farblose Nadeln, F. 234—235°. Ihre stark saure wss. Lsg. giebt mit $AgNO_3$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, KNO_2, KNO_3, $FeSO_4$, $FeCl_3$, $Cu(C_2H_3O_2)_2$ charakteristische Ndd. *Salze.* Silbersalz, $C_{13}H_6AgN_3O_2$, weifser Nd., swl. in W. Bariumsalz, $(C_{13}H_6N_3O_2)_2Ba + 4(4^1/_2)H_2O$(?), schöne Nadeln oder Prismen. Magnesiumsalz, farblose, seidenglänzende, in k. W. wl. Nadeln. Ferrosalz, $(C_{13}H_6N_3O_2)_2Fe + 11(12)H_2O$ (?). Aus dem Ammoniumsalz mittels $FeSO_4$. Schöne, seidenglänzende Nadeln, swl. in k., l. in w. W. Ferrisalz, $(C_{13}H_6N_3O_2)_3Fe + 9H_2O$ (?). Fügt man zur Lsg. des Ammoniumsalzes $FeCl_3$-Lsg., so fällt ein fleischfarbener Nd. von langen, dünnen Nadeln aus, die beim Erhitzen in Lsg. gehen u. beim Erkalten als rotbraun gefärbte Nadeln sich abscheiden. Auch beim Stehen über $CaCl_2$ färbt sich das Salz unter Wasserverlust dunkler, während es beim Erhitzen mit sd. W. sich in ein ziegelrotes, basisches Salz, $(C_{13}H_6N_3O_2)_2FeOH$, Nadeln, verwandelt, ein Verhalten, das das entsprechende Ferrosalz nicht zeigt. Kupfersalz, $(C_{13}H_6N_3O_2)_2Cu + 6H_2O$, zu Rosetten vereinigte, gelbe Nadeln, unl. in W., die beim Erwärmen auf 100—105° ihr gesamtes Krystallw. verlieren, sich kaffeebraun färben, um beim Stehen an der Luft unter Wiederaufnahme von $6H_2O$ ihre ursprüngliche Gelbfärbung wieder anzunehmen. Kupferammoniumsalz, $(C_{13}H_6N_3O_2)_2Cu + 4NH_3 + H_2O$. Aus dem Ammoniumsalz durch Hinzufügen von NH_3 und ammoniakalischem Kupferacetat. Dünne, blaue Nadeln, unl. in k. W., mit sd. W. sich zers.; sie halten sich an der Luft und über $CaCl_2$, gehen bei 100—125° in die

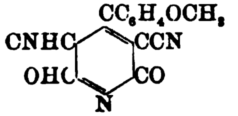
grüngefärbte Verb. $(C_{12}H_8N_3O_2)_2Cu + 2NH_3$ über u. verbrennen, ähnlich wie Sulfocyanquecksilber (Pharaoschlangen), unter starkem Anschwellen.

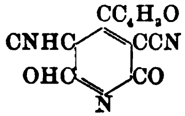
Die Verb. A. schm. nach wiederholtem Umkrystallisieren aus A. bei 169°, und hält Vf. sie für identisch mit dem von CARRICK (J. pr. Ch. [2] **45**. 500; C. **92**. II. 41) erhaltenen Körper $C_{22}H_{19}N_3O_3$ (Formel II.), F. 168°, auch hat CARRICK nach Ansicht des Vf.'s wohl ein Gemisch von dem bei 169° schm. Körper mit dem Ammoniumsalz des Phenyldicyandioxypyridins unter Händen gehabt.

I. 

II. $\left\{\begin{array}{l} C_6H_5CH{=}C{<}^{CN}_{COOC_2H_5} \\ C_6H_5CH{=}C{<}^{CONH_2}_{CN} \end{array}\right\}$

II. **Einw. von Anisaldehyd auf Cyanessigester bei Ggw. von NH_3.** *Methoxyphenyl-β,β-dicyan-α,α-dioxypyridin* (*Methoxyphenyldicyanglutakonimid*), $C_{14}H_9N_3O_3 + 2H_2O$ (III.). Ein Gemisch von 7 ccm Anisaldehyd u. 12 ccm Cyanessigester werden mit 40 ccm NH_3 versetzt. Farblose Krystalle, l. in W., die sich an der Luft etwas färben. Ammoniumsalz, $C_{14}H_8(NH_4)N_3O_3 + H_2O$, schöne, farblose Nadeln. Ihre wss. Lsg. reagiert mit $AgNO_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ etc., verhält sich

III. 

IV. 

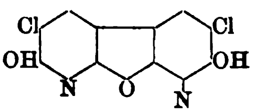
auch gegen die Salzlsgg. der Alkaloide ganz so, wie das niedere Homologe. Silbersalz, $C_{14}H_8AgN_3O_3$, weifser, krystallinischer Nd., l. in viel sd. W. Ferrosalz, weifser, krystallinischer Nd. Kupferammoniumsalz, $(C_{14}H_8N_3O_3)_2Cu + 4NH_3 + H_2O$, im Aussehen und Verhalten vollkommen ähnlich dem oben beschriebenen Kupferammoniumsalze, verliert aber erst bei 150—155° $2NH_3 + H_2O$. — Auch bei dieser Rk. zwischen Anisaldehyd, Cyanessigester u. NH_3 bildete sich ein der Verb. A analoger *Körper*, swl. in sd. W., F. 166°.

III. **Einw. von Furfurol auf Cyanessigester bei Ggw. von NH_3.** 12 ccm Furfurol und 24 ccm Cyanessigester werden mit 60 ccm NH_3 versetzt. Aus dem Reaktionsprod. wurde mit sd. W. das *Ammoniumsalz des γ-Furfuryl-β,β-dicyandioxypyridins*, $C_{11}H_4(NH_4)N_3O_3$, ausgezogen, ohne dafs Nebenprodd., wie in den beiden vorhergehenden Fällen, beobachtet wurden. Lange, farblose, seidenglänzende Nadeln, ll. in sd. W., in k. W. im Verhältnis 1 : 550 l. Ihre wss. Lsg., 1 : 500, giebt mit Metallsalzlsgg., wie $FeSO_4$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $FeCl_3$, $BaCl_2$, $CaCl_2$ etc., charakteristische Ndd., ebenso mit vielen Alkaloidsalzen. So wird Strychninsulfat gefällt, Brucinsulfat nur langsam, Nikotinchlorhydrat sofort, Coniinchlorhydrat dagegen nur in konz. Lsgg. u. nur schwach. *γ-Furfuryl-β,β-dicyandioxypyridin*, $C_{11}H_5N_3O_3 + 3H_2O$ (Formel IV.), lange, seidenglzd. Nadeln, l. in w. W., F. des entwässerten Körpers 260—265° unter Zers. — Bariumsalz, dünne, glänzende Nadeln. Magnesiumsalz, Krystalle. Kupfersalz, gelbgrüne, zu Rosetten vereinigte Nadeln, entsprach der Zus. $C_{11}H_3CuN_3O_3$, während ein auf die früher beschriebene Weise bereitetes Kupferammoniumsalz, graublaue Nadeln, die abweichende Zus. $(C_{11}H_4N_3O_3)_2Cu + C_{11}H_3CuN_3O_3 + 6NH_3 + H_2O$ zeigte; Vf. erhielt einmal auch ein neutrales Kupfersalz, $(C_{11}H_4N_3O_3)_2Cu$.

Einw. von Methylamin auf Furfurol und Cyanessigester. Dieselbe führte bei Anwendung einer verd. Lsg. von Methylamin (1—2%ig) zu dem schon auf andere Weise von HEUCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2624; C. **94**. II. 739), sowie von BECHERT (J. pr. Chem. [2] **50**. 16; C. **94**. II. 364) erhaltenen *Furfuryl-α-cyanakrylsäureester*, $C_4H_3O \cdot CH{=}C(CN)COOC_2H_5$, F. 93—94°. Auch *Citral* reagiert mit

Cyanessigester bei Ggw. von NH_3, doch ist die Unters. der hierbei entstehenden Reaktionsprodd. noch nicht abgeschlossen. (Estr. aus Atti R. Accad. Torino **34**. 30/4.* [April]. Königl. Univ. Turin; Sep. v. Vf. 26 SS.) Roth.

W. J. Sell und **H. Jackson**, *Die Synthese einiger β-β'-Dipyridylderivate der Citrazinsäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **99**. I. 1195.) (Die bei den einzelnen Verbb. angegebenen römischen Zahlen beziehen sich auf die Formel im kurzen Ref.) *β'-Nitrosocitrazinsäure* (I.) entsteht bei Einw. von salpetriger S. auf ein Magma von Citrazins. und W. Kocht man dieselbe mit Acetylchlorid und etwas Essigsäureanhydrid, so erhält man beim Verdunsten der Lsg. grauweifse Krystalle der *Acetylverb.*, $C_6H_3N_2O_5(COCH_3)$. Sehr explosiv. *Dinitrosodihydroxydioxy-β-β'-dipyridyldicarbonsäure* (II.). Durch Oxydation von Nitrosocitrazins. durch Salpeters. Sie ist schon früher als „gelbe S. von der Formel $C_6H_2N_2O_5 + 4H_2O$" beschrieben worden (J. Chem. Soc. London **63**. 1050). Sie liefert ein krystallinisches Hydroxylaminsalz, $(C_6H_5N_3O_6)_2$. Goldgelbe Nadeln; wl. in W. *Tetrahydroxydioxy-β-β'-dipyridyl* (III.). Durch Reduktion der gelben Säure. Bronzegrün. Giebt beim Kochen mit Benzoylchlorid die *Benzoylverbindung*, $C_{10}H_2N_2O_6(COC_6H_5)_4$. Dunkelbraune Platten. Die aus der bronzegrünen Verb. mit Jodwasserstoffs. entstehende *α-α'-Diglutarsäure*, $\begin{matrix}COOH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH\\ COOH\cdot \overset{|}{C}H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH\end{matrix}$, giebt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoh. Lsg. einen *Dimethylester*, $C_{12}H_{18}O_8$. Weifse Nadeln aus W., F. 133°. *Dihydroxy-β-β'-dipyridyldi-p-chinon* (IV.). Es liefert ein *Dioxim*, $C_{10}H_4N_2O_4(NOH)_2$. Blutroter Nd. *Semicarbazon*, $C_{10}H_4N_2O_4(N_3H_3CO)_2$. Grüngelber, krystallinischer Nd. *Hexahydroxy-β-β'-dipyridyl* (V.). Aus der bronzegrünen Verb. mit Zinn und Salzs. oder Zinnchlorür. Liefert eine *Benzoylverbindung*, $C_{10}N_2H_2O_6(COC_6H_5)_6$. Weifse Krystalle, F. 185°. *Dichlordihydroxy-β-β'-dipyridylenoxyd* (s. nebenstehende Formel). Man läfst Chlorsulfons. auf die bronzegrüne Verb. einwirken. Weifse Nadeln aus Eg.; ll. in Ä., A.; unl. in W. Na-Salz. Krystallinisch (mit 3 Mol. W.). *Acetylverbindung*, $C_{10}H_2N_2Cl_6(COCH_3)$. *Benzoylverbindung*, $C_{10}H_2N_2O_3Cl_2(COC_6H_5)$. Weifse Nadeln. (J. Chem. Soc. London **75**. 507—18. Juni. Cambridge. Univ.-Lab.)



Posner.

William Jackson Pope u. **Stanley John Peachey**, *Die enantiomorphen Tetrahydrochinaldine.* Das noch nicht bekannte Lävotetrahydrochinaldin wird folgendermafsen erhalten. Man l. Tetrahydrochinaldin in h. W. unter Zusatz von je $^1/_2$ Mol. Salzs. und d-α-Bromcamphersulfos. Beim Erkalten scheidet sich *l-Tetrahydrochinaldin-d-bromcamphorsulfonat* ab. $C_{10}H_{13}N, C_{10}H_{14}BrO\cdot SO_3H$. Farblose Nadeln aus A., F. 218—220°. Die mit Soda in Freiheit gesetzte Base wird unter vermindertem Druck destilliert. *l-Tetrahydrochinaldin*, $\begin{matrix}CH : CH\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ \overset{|}{C}H : CH\cdot \overset{|}{C}\cdot NH\cdot \overset{|}{C}H\cdot CH_3\end{matrix}$. Farbloses, stark lichtbrechendes Öl von angenehmem Geruch. K_{59}. 158°, $D^{14,5}{}_4$. 1,0236, $[\alpha]_D{}^{16}$ = —57,25°. *Benzoyl-l-tetrahydrochinaldin*, $C_{10}H_{12}N\cdot COC_6H_5$, entsteht beim Schütteln der Base mit Benzoylchlorid u. Natronlauge. Farblose, monosymmetrische Prismen aus Aceton. F. 117—118°. $[\alpha]_D$ = +247,3°, in Bzl., in 3,5%ig. Lsg. Die Mutterlauge des obenbeschriebenen Salzes liefert mit Alkali rohes *d-Tetrahydrochinaldin*. Dasselbe wird übergeführt in das *d-Tetrahydrochinaldin-d-camphorsulfonat*, $C_{10}H_{13}N\cdot C_{10}H_{15}O\cdot SO_3H$. Dieses Salz krystallisiert in farblosen Nadeln vom F. 127—128°. $[\alpha]_D$ = +45°, in 4%ig. wss. Lsg. *l-Tetrahydrochinaldin-d-camphorsulfonat*, $C_{10}H_{13}N\cdot C_{10}H_{15}OSO_3H$. Krystallisiert aus Aceton in langen, farblosen Nadeln. F. 137—138°. $[\alpha]_D$ = —16°. *Benzoyl-d-tetrahydrochinaldin*, $C_{10}H_{12}NCOC_6H_5$, F. 117—118°, $[\alpha]_D$ = —247,4° in 4%ig. Bzl.-Lsg. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 124—26. 11/5.) Posner.

Richard Willstätter, *Über die Konstitution des Ecgonins.* (Vortrag, gehalten auf der Naturf.-Vers. zu Düsseldorf; Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1898**. II. 108–10. — C. **99**. I. 120.) POSNER.

H. Kunz-Krause, *Über das Verhalten einiger natürlicher Alkaloide und diverser cyklischer Verbindungen zu rauchender Salpetersäure.* (Vortrag, gehalten auf der Naturf.-Vers. zu Düsseldorf; Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1898**. II. 111.) POSNER.

Wl. Gulewitsch, *Über das Arginin.* Das tierische Arginin wird als *Zooarginin*, *ζ-Arginin*, das pflanzliche als *Phytoarginin*, *φ-Arginin* bezeichnet. Das aus Häringstestikeln dargestellte ζ-Arginin hat einen schwach bitterlichen Geschmack und keinen Geruch. Es krystallisiert in rosettenartigen Drusen von rechtwinkligen oder zugespitzten Tafeln und dünnen Prismen F. 207—207,5° korr. Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der RAOULT'schen Gefriermethode bestätigte die Formel $C_6H_{14}N_4O_2$. — Argininchlorid, $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HCl + H_2O$, ist in h. 85 %ig. A. schwerer lösl. als in kalten. Das von SCHULZE und STEIGER (Ztschr. physiol. Ch. **11**. 52) untersuchte φ-Argininchlorid enthielt kein Krystallwasser u. besaſs $[\alpha]_D = +33,13°$, während $[\alpha]_D$ beim ζ-Arginin = + 10,70° ist. — Argininnitrat, $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3 + \frac{1}{2} H_2O$, Drusen mkr. Nadeln. Saures Argininnitrat, $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot 2HNO_3$, lange, farblose Nadeln oder warzenförmige, durchsichtige Drusen. F. 144,5—145° unter Zers. — Argininsulfat, $(C_6H_{14}N_4O_2)_2 \cdot H_2SO_4$, wurde nicht krystallisiert erhalten. — Argininphosphorwolframat, $(C_6H_{14}N_4O_2)_3 \cdot 2H_3PO_4\,24WO_3 + 10H_2O$, ist nicht ganz unl. in wss. und verd. schwefels. Lsg. von Phosphorwolframs. — Argininkupfernitrat, $(C_6H_{14}N_4O_2)_2 Cu(NO_3)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$, durch Kochen der Lsg. von Argininnitrat mit Kupfercarbonat und Umkrystallisieren aus h. W. dargestellt kugelförmige Aggregate von dunkelblauen Nadeln oder zugespitzten Prismen. Die Lsgg. des Salzes reagiern alkal. — Saures Argininsilbernitrat, $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3 + AgNO_3$, nadelförmige, farblose, durchsichtige, schief abgeschnittene Prismen. $[\alpha]_D = + 5,60°$. — *Argininsilber*, $3C_6H_{12}Ag_2N_4O_2 \cdot H_2O + C_6H_{11}Ag_3N_4O_2 \cdot H_2O$, wird erhalten, wenn eine Lsg. von saurem oder basischem Argininsilbernitrat mit so viel Silbernitrat versetzt, daſs auf 1 Molekül Arginin 2 Moleküle Silbernitrat kommen, und darauf mit so viel Barytwasser oder Natronlauge, als notwendig ist, um die Salpeters. vollständig zu binden. Amorpher Nd. *Dibenzoylarginin*, $C_6H_{12}(C_6H_5CO)_2N_4O_2$, wird nach der BAUMANN-SCHOTTEN'schen Methode als ein in der alkal. Fl. l. Prod., das durch Salzs. ausgeschieden und durch Ä. von der Benzoës. befreit wird, erhalten. Mkr. Nadeln und rhombische Tafeln. F. 217,5—218° (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 178—215. 10/5. [22/3.] Marburg. Physiol. Institut.) SIEGFRIED.

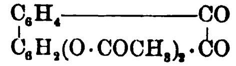
James J. Dobbie und **Alexander Lauder**, *Corydalin (4. Teil).* In vorliegender Arbeit wird das *Corydaldin*, $C_9H_7NO(OCH_3)_2$, untersucht, das durch Oxydation des Corydalins mit Kaliumpermanganat entsteht. Dasselbe ist ll. in W. und schm. bei 175°. Löst man es in Salzs. und behandelt mit Natriumnitrit, so entsteht ein gelbes Nitrosoderivat vom F. 185°, das swl. in W. ist. Erwärmt man dasselbe gelinde mit einer Lsg. von Natriumhydrat, so entwickelt sich Stickstoff, und beim Zufügen von Salzsäure entsteht das *Anhydrid* einer einbasischen S., das die Formel $C_{11}H_{12}O_4$ und den F. 138—139° hat. Es ist wl. in k., aber ll. in h. W. Es enthält noch zwei Methoxylgruppen und liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Metahemipinsäure. Beim Erhitzen mit Salzs. auf 150° wird ein Phenolderivat vom F. 232° erhalten, welches alle Rkk. des aus Berberin entstehenden ω-Hydroxyäthylkatecholcarbonsäureanhydrids zeigte. Das Corydaldin scheint sich demnach vom ω-Amidoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid nur dadurch zu unterscheiden, daſs es an Stelle des Piperonyls zwei Methoxylgruppen enthält, u. scheint dem Oxyhydrastinin nahe verwandt zu sein. Es enthält, ebenso wie Berberin, Hydrastin, Narkotin und

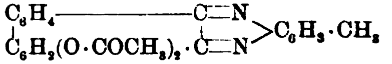
Papaverin einen Isochinolinkern. Die früher unter dem Namen *Corydalinsäure* (J. Chem. Soc. London 1894. **65**. 57) beschriebene Verb. ist ein saures *Ammoniumsalz* der *Metahemipinsäure*, $C_{10}H_{10}O_6 \cdot C_{10}H_9O_6(NH_4) \cdot 3H_2O$. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 129—30. 24/5.) POSNER.

H. M. Gordin u. A. B. Prescott, *Hydrastinhexajodid und Untersuchung von Hydrastis canadensis mittels Normal-Jod auf Hydrastin und Normal-Jodkalium auf Berberin.* Auf Zusatz einer verd. Hydrastinsalzlsg. zu überschüssiger Jod-Jodkaliumlsg. fällt konstant *Hydrastinhexajodid*, $C_{21}H_{21}NO_6HJ \cdot J_5$, aus, dunkelbraunes, amorphes Pulver, swl. in Ä., Bzl. u. k. Chlf., leichter l. in h. Chlf. u. A., sll. in einer Mischung von A. u. Chlf. oder A. u. Ä., schm. in h. W. zu einer harzigen M. Setzt man umgekehrt Jodlsg. zu überschüssigem Alkaloid hinzu, so entsteht ein Gemisch verschiedener Perjodide u. nicht, wie bei anderen Alkaloiden, ein einheitliches Trijodid. Die B. des Hydrastinhexajodids wird von den Vff. zur volumetrischen Bestimmung dieses Alkaloids verwertet; die Einzelheiten dieser Methode sind bereits früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 722; C. **98**. II. 861) beschrieben worden. Der Jodfaktor für Hydrastin beträgt 0,604 03.

Die Bestimmung des Hydrastins und Berberins in der Wurzel von Hydrastis canadensis beruht auf folgenden Grundlagen: 1. Hydrastin ist sll. in Ä. und bildet ein einheitliches Hexajodid. — 2. Berberin ist vollständig unl. in Ä. Das Berberinhydrojodid ist das am wenigsten l. Salz des Berberins, besonders in Ggw. eines Überschusses von KJ. Auf Zusatz der 10—15fachen Menge Aceton zu einer verd., alkal. Berberinlsg. fällt das Berberin quantitativ als Berberinaceton aus; letzteres wird leicht durch SS. zerlegt. (Vgl. GAZE: Arch. der Pharm. **228**. 607; C. **91**. I. 85.) Die Alkaloide der gepulverten Wurzel werden zuerst durch die Einw. einer Mischung aus je 5 ccm konz. NH_3 u. A. u. 30 ccm. Ä. in Freiheit gesetzt, nach dem Trocknen das Pulver mit Ä. extrahiert, der Verdunstungsrückstand des äth. Auszuges in angesäuertem W. aufgenommen u. in der Lsg. das Hydrastin nach irgend einer Methode bestimmt. Der getrocknete Extraktionsrückstand wird darauf mit A. erschöpft, die alkoh. Lsg. vom A. befreit, der Rückstand in verd. Essigs., gel., das Berberin als Berberinaceton gefällt, letzteres gewaschen, mit S. zers. u. das reine Berberin mittels KJ-, $AgNO_3$- u. NH_4CNS-Lsg. titriert. (Vgl. auch Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 231; C. **99**. I. 1000). Wird $^1/_{20}$N.-KJ-Lsg. verwendet, so entspricht 1 ccm verbrauchter Lsg. 0,016 7125 g Berberin. — Zum Schlufs bemerken Vff., dafs Lsgg. der Berberinbase ebenfalls durch KJ-Lsg. gefällt werden, ohne dafs das gefällte Berberinhydrojodid K enthält, oder andererseits das Filtrat alkal. reagiert. Sie werden die sich hierbei abspielende Rk. weiter untersuchen. (Amer. J. Pharm. **71**. 257—66. Juni. [April]. Michigan. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. Vongerichten, *Über die stickstofffreien Spaltungsprodukte des Morphins.* (V. Mitteilung; Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3198; C. **99**. I. 364.) Durch Oxydation des *Diacetylmorphols* wurde schon von O. FISCHER und dem Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 793) ein phenanthrenchinonartiger Körper erhalten; dieses *Diacetylmorpholchinon* (I.) läfst sich nach der beim Acetylmethylmorphol beschriebenen Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 53; C. **98**. I. 464) mit mehr als 50% Ausbeute gewinnen; gelbe Nadeln aus Lg.; F. 196°; Lsg. in konz. Schwefels. braunrot. Durch Kondensation mit o-Toluylendiamin entstand das *Azin* (II.); gelbliche Nadeln

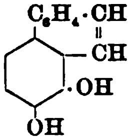
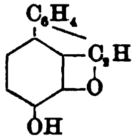
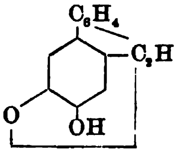
I. 

II. 

aus Eg.; F. 215—218°; Lsg. in konz. Schwefels. blau, nach Wasserzusatz rot; wird von methylalkoh. NaOH leicht verseift; verd. Schwefels. scheidet dann das freie Dioxyazin in roten Flocken ab. — Das Diacetylmorpholchinon wird von methylalkoh.

NaOH mit kirschroter, alsbald in tiefes Blau übergehender Farbe gel.; aus dieser Lsg. fällen SS. das *Dioxyphenanthrenchinon (Morpholchinon)* in roten Flocken aus. Diese Substanz ist, im Gegensatz zu ihrem Monomethyläther, ein kräftiger, alizarinähnlicher Beizenfarbstoff, der Thonerdebeizen tief violett, Chrombeizen rein blau anfärbt. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht aus dem Morpholchinon Phtals., aus dem obigen Dioxytoluphenanthrazin dagegen eine in gelben Nadeln sublimierende S., welche in konz. Schwefels. mit kirschroter Farbe l. ist und beim Erhitzen ihres in W. wl. Kalksalzes eine in Alkali unl. Base ergiebt, deren Eigenschaften auf α-β-Toluaphtazin hindeuten.

Konstitution des Morphols und Morphenols. Für diese Körper lassen sich auf Grund des bisher gesammelten Materiales und speziell der in der vorliegenden Arbeit nachgewiesenen Thatsache, daſs im Morpholchinon die beiden OH-Gruppen in o-Stellung zu einander stehen, die Formeln III. und IV. ableiten. Gegen eine Formel V. für das Morphenol, welche diese Substanz zu den aromatischen Oxyden

III.  IV.  V. 

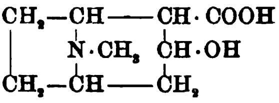
von Zincke und Auwers in Beziehung bringen würde, spricht die geringe Reaktionsfähigkeit, im besonderen die Unempfindlichkeit des O-haltigen Ringes gegen Essigsäureanhydrid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1521—24. 12/6. [20/5.] Privatlab. Straſsburg i. E.) Stelzner.

Felix B. Ahrens, *Staphisagroin, ein neues Alkaloid.* Behandelt man die Rohalkaloide aus dem Samen von Delphinium Staphisagria mit $CHCl_3$, so hinterbleibt in sehr geringer Menge das *Staphisagroin*, $C_{40}H_{46}N_2O_7$ (bez. der Formel vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1629); nach dem Auswaschen mit A. ein schwach gelbliches, amorphes Pulver, das äuſserst wl. ist, bei 275—277° schm. und die Farbrkk. der bisher bekannt gewordenen Delphiniumbasen nicht zeigt. — Pikrat, $C_{40}H_{46}N_2O_7 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Lichtgelbes, swl. Pulver; F. 215—216° unter Aufschäumen. — Au-Salz, $C_{40}H_{46}N_2O_7 \cdot 2\,HAuCl_4$. Amorpher, mattgelber Nd., der sich bei 180° schwärzt, jedoch bei 275° noch nicht schmilzt; fast unl.; verharzt beim Kochen mit W. — Pt-Salz, $C_{40}H_{46}N_2O_7 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 7\,H_2O$. Hellgelbes, amorphes Pulver, welches bei 275° noch nicht schm.; wird bei 100° wasserfrei, nimmt aber an der Luft schnell wieder 3 Mol. H_2O auf. — Als die wss. Lsg. dieses Salzes mit H_2S von Pt befreit u. eingedampft wurde, schied Ammoniak ein um 3 Mol. W. ärmeres Alkaloid, das *Staphisagroidin*, $C_{40}H_{40}N_2O_4$, aus; bräunliches Pulver; F. 185°. — Au-Salz, $C_{40}H_{40}N_2O_4 \cdot 2HAuCl_4$; amorph; schm. noch nicht bei 270°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1581 bis 1584. 12/6. [Mai.] Landwirtschaftl.-technolog. Inst. d. Univ. Breslau.) Stelzner.

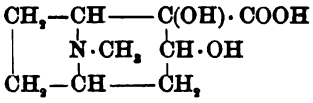
Richard Willstätter, *Über einige Derivate des Ecgonins.* Für Verss., Laktone der Ecgoninreihe darzustellen, schien das Ecgonin (I.) selbst nicht geeignet, da seine COOH-Gruppe mit dem basischen Rest des Moleküls eine salzartige Bindung eingeht, es wurden deshalb die im folgenden beschriebenen Verbb. hergestellt, welche eine sauer reagierende Carboxylgruppe enthalten. Es zeigte sich jedoch, daſs aus diesen, ebensowenig wie aus einigen Derivaten des Dihydroxyanhydroecgonins (II.; Einhorn, Rassow, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1394; C. **92**. I. 858) Laktone zu erhalten waren; letzteres ist um so auffälliger, als das entsprechende Anhydroecgonindibromid (Eichengrün, Einhorn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2870; C. **90**. II. 690) leicht ein Bromlakton giebt. — Während die Ester des Ecgonins durch sd. W. ziem-

lich leicht verseift werden, wurde das *Ecgoninäthylesterjodmethylat*, $C_{12}H_{22}NO_3J$ (Nadeln; F. 187°), hierdurch nicht verändert. — Au-Salz des Chlormethylats, $C_{12}H_{22}NO_3Cl \cdot AuCl_3$. Rautenförmige Prismen; F. 176—177° unter Zers.; wl. in W. — *Ecgoninjodmethylat*, $C_{10}H_{18}NO_3J$, scheidet sich beim Auflösen des Ecgoninmethylbetaïns (III.) in konz. HJ in derben, glänzenden, rechteckigen oder (seltener) sechs-

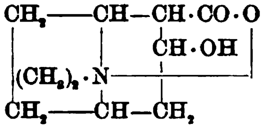
I.



II.



III.



seitigen Tafeln ab; Prismen aus Sprit; F. 238—239° unter Zers.; ll. in W.; zwl. in A. — Au-Salz des Chlormethylats, $C_{10}H_{18}NO_3Cl \cdot AuCl_3 + H_2O$. Unregelmäfsig begrenzte, dünne, flimmernde Spiefse und Blättchen; F. 214—217° unter Zers.; swl. in k. W. — *Methylbetaïn des Ecgonins* (III.), entsteht durch Digerieren des Ecgoninäthylesterjodmethylats mit Silberoxyd; Prismen aus Sprit; F. 278° unter Zers.; sll. in W.; swl. in A.; unl. in Ä. — Bei der Oxydation von reinem Anhydroecgonin mit $KMnO_4$ erhielt der Vf. niemals Ecgonin (vgl. J. KONDAKOW, J. pr. Chem. **59**. 292; C. **99**. I. 1153); das entstehende *Dihydroxyanhydroecgonin* wurde in den *Methylester* übergeführt, welcher in $CHCl_3$ leicht ein *Jodmethylat*, $C_{11}H_{20}NO_4J$, gab; vierseitige Prismen mit Pyramiden aus A.; sechsseitige Tafeln aus Holzgeist; F. 205—206° unter Zers.; sll. in w. Methyl-, zll. in sd. Äthylalkohol; sehr beständig gegen Alkalien. — *Dihydroxyanhydroecgoninjodmethylat*, $C_{10}H_{18}NO_4J$. Achtseitige Täfelchen vom Zersetzungspunkt 255°; sll. in W.; wl. in A.; entsteht aus HJ und dem *Methylbetaïn des Dihydroxyanhydroecgonins*, $C_{10}H_{17}NO_4$, welches aus Sprit in trapezförmigen Tafeln krystallisiert, die sich zwischen 260—270° zers. und in W. sll., in A. wl. sind.

Über die Δ^1-Cykloheptencarbonsäure. Den F. des *Amids* dieser Säure fand der Vf. bei 134—135°, bezw. 130—131°, BUCHNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 705; C. **99**. I. 921) bei 126°; trotzdem ist der Vf. der Ansicht, dafs hier identische Prodd. vorliegen, und die Differenz durch eine geringe Verunreinigung eines der Präparate verschuldet ist. — Zur weiteren Charakterisierung teilt der Vf. dann die Dissociationskonstanten der Δ^1-Cykloheptencarbons., sowie der δ- und der *γ-Cykloheptatriëncarbonsäure* mit; bei der wl. Cykloheptadiëncarbonsäure liefsen sich zuverlässige Werte nicht ermitteln. — Zum Schlufs kommt der Verfasser nochmals auf die Geschichte der Erkenntnis von der Identität gewisser Spaltungssäuren des Ecgonins mit SS. der Isophenylessigsäuregruppe, sowie auf die Geschichte des Nachweises des *Kohlenstoffsiebenringes im Tropin* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2498; C. **98**. II. 1137) zu sprechen und betont, dafs auf diesen von ihm erbrachten Nachweis die von BUCHNER u. JACOBI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 399; C. **98**. I. 840) hervorgehobene Ähnlichkeit zwischen Suberencarbons. und der sogen. Äthylcyklopentencarbons. ohne Einflufs war. — [BUCHNER hatte in der oben zitierten Arbeit, nicht, wie in dem Ref. C. **99**. I. 921 irrtümlich angegeben ist, die Priorität für die Erkenntnis der Identität der p-Methylendihydrobenzoës. mit den Pseudo- oder Isophenylessigss. u. des Vorliegens eines Kohlenstoffsiebenringes in den Abbauprodd. der Kokaalkaloide beansprucht, sondern nur hervorgehoben, dafs von ihm und JACOBI auf die Ähnlichkeit zwischen Suberencarbons. u. Äthylcyklopentencarbons. 3 Monate bevor der Verfasser (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1534; C. **98**. II. 354) den Kohlenstoffsiebenring in den Kokaalkaloiden nachwies, aufmerksam gemacht wurde.] (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1635—41. 12/6. [29/5.] Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

Heinrich Walbaum, *Zur Kenntnis des Neroliöls*. Den gelegentlich ihrer Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1213; C. **99**. I. 1247) von H. u. E. ERDMANN

erhobenen Prioritätsansprüchen der Entdeckung von dem Vorkommen des Anthranilsäuremethylesters im Neroliöl gegenüber weist Vf. darauf hin, daſs über seine Entdeckung (J. pr. Chem. **59**. 350; C. **99**. I. 1131) im Aprilbericht der Firma SCHIMMEL u. Co. (vgl. C. **99**. I. 1043) bereits berichtet worden ist. In der Patentanmeldung von H. u. E. ERDMANN sind nur die Darst. des Anthranilsäureesters u. einige Eigenschaften desselben, nicht sein V. im Neroliöl angegeben. — Auch über die Entdeckung des Furfurols im Nelkenöl (vgl. E. ENDMANN, J. pr. Chem. **56**. 143; C. **98** I. 951) ist von der Firma SCHIMMEL u. Co. bereits ein Jahr früher (Geschäftsbericht Oktober 1896. 57; C. **96**. II. 978) eine Mitteilung gemacht worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1512. 12/6. [18/5.] Leipzig. Lab. von SCHIMMEL u. Co.) HESSE.

H. Ritthausen, *Über die Eiweiſskörper des Weizenklebers oder Glutens.* Vf. hält auf Grund seiner Analysen daran fest, daſs im Kleber vier verschiedene *Proteïde* (Gliadin oder Pflanzenleim, Glutenfibrin, Muceidin — alle drei in A. l. und Gluten-Caseïn) vorhanden sind u. kritisiert die Arbeitsmethode u. Resultate von MORISHIMA (C. **98**. II. 1102), der nur ein Proteïd „*Artolin*" erhalten hat. (J. pr. Chem. [2] **59**. 474—78. 15/5.) RASSOW.

H. Ritthausen, *Löslichkeit von Eiweiſskörpern in Glycerin.* Vf. weist darauf hin, daſs er bereits im Jahre 1882 (J. pr. Chem. [2] **25**. 136) die Löslichkeit des *krystallisierten Eiweiſs* aus Hanf- u. Rizinussamen in Glycerin festgestellt hat. (J. pr. Chem. [2] **59**. 479—80. 15/5.) RASSOW.

H. Ritthausen, *Über die Zusammensetzung des Vicins.* Die Analyse des *Vicins* aus Wickensamen und Saubohnen führt zur Formel $(C_8H_{15}N_3O_6)_x$. Verbb. mit SS. wurden nicht erhalten. Bei der Zers. mit H_2SO_4, entsteht reichlich Zucker. (J. pr. Chem. [2] **59**. 480—81. 15/5.) RASSOW.

H. Ritthausen, *Über Divicin.* Nach neueren Bestimmungen fand Vf. die Formel des *Divicins* $C_4H_7N_4O_2$. B. aus Vicin durch Schwefels. von 20—25%. In 100 Teilen h. W. u. in 300—450 Teilen k. W., l., zl. in Kalilauge von 10%. Bräunt sich beim Aufbewahren. Die wss. Lsg. wirkt stark reduzierend auf Ag-, $HgCl_2$-Lsg., auf Phosphormolyldän- u. Phosphorwolframs.; Pikrins. giebt einen gelben, flockigen Nd.; Kaliumwismutjodid in der Hitze schnell eine rotbraune Fällung; Kaliumquecksilberjodid langsam einen grauen Nd.; $PtCl_6H_2$ wird entfärbt ohne Nd. Durch Salpeters. (1,4) entsteht wahrscheinlich *Allantoin*, $C_4H_6N_4O_3$. (J. pr. Chem. [2] **59**. 482—86. 15/5.) RASSOW.

H. Ritthausen und **Preuſs**, *Zusammensetzung des Convicins aus Wicken- und Saubohnensamen.* Die erneute Bestimmung der Zusammensetzung des *Convicins* aus Wickensamen ergab, daſs es mit dem aus Saubohnen identisch ist. $C_{10}H_{15}N_3O_8 + H_2O$. Bei der Hydrolyse mit Schwefels. oder Salzs. geben beide die gleiche Menge Alloxanthin. (J. pr. Chem. [2] **59**. 487—88. 15/5.) RASSOW.

Edward Kremers, *Über die chemische Zusammensetzung der Monardaöle.* 1. *Ätherisches Öl von Monarda punctata L.* (bearbeitet von **E. Hendricks**). Die im Anfang August 1897 in der Nähe von Arena (Wisconsin) geerntete, blühende Pflanze gab bei der Destillation ca. 1% eines gelblichen, pfefferminzähnlich riechenden Öles, D^{15}. 0,932, gegen polarisiertes Licht fast inaktiv. Durch Schütteln des mit dem gleichen Vol. PAe. verd. Öles mit 5%ig. KOH-Lsg. wurden 62% Phenole gewonnen, welche beim Abkühlen reichliche Mengen *Thymol* ausschieden. Die schwach rechtsdrehende Mutterlauge der Krystalle, D^{20}. 0,9725, Kp. in der Hauptsache zwischen 225—230°, l. in 5%iger KOH, enthielt wahrscheinlich *Carvakrol.* — In den Nichtphenolen des Öles, D_{15}. 0,856, konnten durch Acetylieren ca. 10% eines A. u. auſser-

dem *Cymol* und *Rechts-Limonen* (durch Überführen in Limonennitrolbenzylamin, F. 94°) in geringen Mengen nachgewiesen werden.

2. *Ätherisches Öl von Monarda fistulosa L.* Das im Jahre 1898 durch Dest. der frischen Kräuter in einer Ausbeute von 1°/₀ gewonnene Öl hatte einen Gehalt an Phenolen von 68°/₀, unter welchen weniger als 2°/₀ Thymol sein müssen. Aufser dem enthält das Öl *Limonen*. (Pharmaceut. Archives **2**. 73—78. April.) HESSE.

Arthur George Perkin, *Skoparin*. Das Skoparin, die färbende Materie des Ginsters (Spartium Scoparium L.) ist dem *Vitexin* nahe verwandt. Erwärmt man Skoparin mit Jodwasserstoffs., so wird ein Molekül Jodmethyl in Freiheit gesetzt, u. ein neuer Farbstoff, *Skopareïn*, entsteht. Mit kochender Kalilauge liefert Skoparin Phloroglucin, Vanillins. u. eine *Verbindung* $C_9H_{10}O_3$. Farblose Nadeln vom F. 114°. Diese enthält eine Methoxylgruppe, reagiert mit Semicarbazid und giebt beim Schm. mit Alkali Protokatechusäure, ist also ein Dihydroxyacetophenonmonomethyläther (wahrscheinlich $OH \cdot OCH_3 : COCH_3 = 1:2:4$). Sowohl Lsgg. von Vitexin, als auch von Skoparin geben beim Erhitzen mit Schwefelsäure Grünfärbung. Ersteres liefert bei der Zers. mit Alkali p-Hydroxyacetophenon und Phloroglucin. Wahrscheinlich ist Skoparin Methoxyvitexin. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 123. 11/5.) POSNER.

Edgar Wedekind, *Über die Oximierungsprodukte des Santonsäuremethylesters und deren optisches Verhalten.* Durch sechsstündiges Erwärmen von *Santonsäuremethylester* mit salzsaurem Hydroxylamin u. Kreide in A. bildeten sich zwei Prodd., die durch fraktionierte Krystallisation aus A. + Ä. getrennt wurden: *α-Oxim.* Entsteht vorwiegend; ist wahrscheinlich das normale Oxim I.; durchsichtige Tetraëder

I. $H_2C—C(CH_3)—CH—CH_2—C \cdot CH(CH_3) \cdot COOCH_3$
   $HO \cdot N : C—C(CH_3)—CH—CH_2—C \cdot OH$

aus A.-Ä.; F. 158—159°; $[\alpha]_D^{16}$. (1,5°/₀ig. alkoh. Lsg.; 2 dm Rohr) = —40,66°; gab beim Kochen mit verd. Schwefels. nach ½ Stunde einen Sirup, dessen alkoh. Lsg. optisch-inaktiv war, nach dreistündigem Kochen war völlige Inversion eingetreten; die Fl. zeigte $[\alpha]_D^{19}$. = +42,5°. Einmal gelang es, aus dem Reaktionsprod. Krystalle vom F. 184° zu erhalten; es war demnach Verseifung zum Santonsäureoxim eingetreten. — *β-Oxim*, $C_{16}H_{23}O_4N + H_2O$ (?), Nadeln aus verd. A.; F. 193—194°; $[\alpha]_D^{19}$. (0,826°/₀ige alkoh. Lsg.; 2 dm Rohr) = +18,15°. Stereoisomere scheinen in den beiden Oximen nicht vorzuliegen, da die Umwandlung derselben ineinander nicht gelang; es ist vielmehr anzunehmen, dafs dem nadelförmigen Oxim ein neues, von dem ursprünglichen durch das entgegengesetzte Drehungsvermögen sich unterscheidendes Keton zu Grunde liegt. — Das *Santonsäureäthylesteroxim* schm. bei 126 bis 127° und zeigt $[\alpha]_D$ = —36,5°. — *Santoninoxim* (II.) giebt bei der Reduktion mit

II. $H_2C—C(CH_3)=C—CH_2—CH—CH(CH_3)$
   $HO \cdot N : C—C(CH_3)=C—CH_2—CH—O—CO$

Al-Amalgam einen bei 180° schm. Körper und liefert beim Erhitzen auf 220° *Santonin*, $C_{15}H_{18}O_3$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1411—15. 12/6. [9/5.] Chem. Lab. d. Polytechnikums. Riga.) STELZNER.

A. Andreocci u. **P. Alessandrello**, *Über die Spaltung der inaktiven isosantonigen Säure in ihre Antipoden.* 8,5 g isosantoniger S., bereitet nach dem Verf. von CANNIZZARO u. CARNELUTTI (Gaz. chim. ital. **12**. 400) und 10,7 g Cinchonin werden, in sd. A. gel., beim Abkühlen mit einem Krystall von *Cinchonin-d-santonat*, F. 198°, l. in A., wl. in W. und Ä., versetzt. Man erhält drei Krystallfraktionen und einen

sirupösen, nicht krystallisationsfähigen Rückstand, die man gesondert mit überschüssiger H_2SO_4 und dann mit Ä. behandelt. Aus den verschiedenen Krystallfraktionen gewinnt man nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus A. schliefslich die reine *d-santonige S.*, dünne Nadeln, F. 178—179°, $(\alpha)_D$ + 73, während aus dem sirupösen Rückstand nach dem Umkrystallisieren aus A., die *l-santonige S.*, Nadeln, F. 179—180°, $(\alpha)_D$—74, erhalten wurde. Auch gelang es durch Vereinigung dieser l-Säure mit einer äquimolekularen Menge der durch Reduktion von Santonin erhaltenen d-Säure eine racemische Verb. zu erhalten, identisch mit der isosantonigen S. von CANNIZZARO und CARNELUTTI. Die Spaltung der letzteren geschieht auch bei partiellen Sättigung derselben mit Cinchonin, wenigstens liefs sich so leicht die d-Säure gewinnen, und gedenken Vff., derartige Spaltungsverss. auch auf andere SS. der Santoningruppe auszudehnen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. 503—5. Chem.-Pharmazeut. Lab. Catania.) ROTH.

A. Michaelis und **E. Köhler**, *Über eine neue Reihe von Betaïnen.* Das *Triphenylphosphin*, $(C_6H_5)_3P$, vereinigt sich — im Gegensatz zu Triphenylamin — mit Halogenalkylen bekanntlich leicht zu quaternären Phosphoniumsalzen, welche wie die analogen Ammoniumsalze nicht durch Alkalien, wohl aber von Ag_2O in die zugehörigen Hydroxyde umgewandelt werden. Mit Monohalogenketonen reagiert das Phosphin in gleicher Weise, doch werden die so entstehenden Salze schon durch Alkalihydroxyde oder Carbonate in Hydroxyde übergeführt, welche sich von den Phosphoniumhydroxyden völlig abweichend verhalten und von den Vff. deshalb als Derivate von Phosphorbetaïnen aufgefafst und als „*Phosphor-Ketobetaïne*“ bezeichnet werden. — *Methyltriphenylphosphorketobetaïn* (I.). Das Chlorid, $(C_6H_5)_3P(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)\cdot Cl$, bildet sich durch $^3/_4$-stündig. Erwärmen äquimolekularer Mengen Triphenylphosphin und Chloraceton, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot Cl$, auf dem Wasserbade, Nädelchen aus

$$\text{I. } (C_6H_5)_3P{<}\substack{CH_2\\O—}{>}C{<}\substack{CH_3\\OH} \qquad \text{II. } (C_6H_5)_3P{<}\substack{CH_2\\O—}{>}C{<}\substack{C_6H_5\\OH}$$

$$\text{III. } (C_6H_5)_3P{<}\substack{CH_2\\O—}{>}C{<}\substack{C_6H_4\cdot CH_3\\OH}.$$

sehr verd. A.; F. 237°, unter Bräunung; ll. in W., h. A., etwas schwerer in Bzl.; unl. in Ä. — Pt-Salz, $(C_{21}H_{20}POCl)_2PtCl_4$, fleischfarbene Blättchen aus alkoh. Salzs.; F. 198°. — Das freie Betaïn (I.) scheidet sich aus verd. A. in glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab, die bei 201° schm.; ist gegen Lackmus fast neutral; swl. in W., zll. in A., Bzl., Ä. — Bromid, $C_{21}H_{20}POBr$, Krystalle aus verd. A.; F. 226°. — Pikrat, $(C_6H_5)_3P(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$, citronengelbe Kryställchen aus A.; F. 166°. — *Tetraphenylphosphorketobetaïn* (II.). Das als *Triphenylphenacylphosphoniumbromid*, $(C_6H_5)_3P(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)Br$, zu bezeichnende Bromid entsteht beim Erwärmen von Triphenylphosphin mit ω-Bromacetophenon; Krystalle aus viel W.; F. 273—274°; l. in A., sd. W.; unl. in Ä. — Das Betaïn II. kommt aus verd. A. in bei 183—184° schm. Krystallen heraus, die in W. unl., in A. u. Ä. l. sind. — Chlorid, $C_{26}H_{22}POCl$, Nadeln aus A.; F. 254—255°; l. in h. W. — Das Jodid, $C_{26}H_{22}POJ$, wird am besten durch Zufügen von wss. HJ zur alkoh. Lsg. des Betaïns dargesellt; hellgelbe, glänzende Nadeln aus A.; F. 256—257°; unl. in W., Ä. — Nitrat, $C_{26}H_{22}PO\cdot NO_3$, Nädelchen aus sehr verd. A.; F. 184—185°; wl. in k. W.; l. in A., sd. Bzl. — *Triphenyl-p-tolylphosphorketobetaïn* (III.), Chlorid, $C_{27}H_{24}POCl$, aus Triphenylphosphin u. Chlormethyl-p-tolylketon, $Cl\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, Nadeln; F. 231°; zl. in W. — Pt-Salz, $(C_{27}H_{24}POCl)_2PtCl_4$, gelbrote Nadeln aus alkoh. Salzs.; F. 211°, unter Zers.; unl. in W. — Betaïn III. Seidenglänzende Nadeln; F. 181°. — Bromid; F. 261°. — Jodid; F. 265°. — Das swl. Nitrat schm. bei 183—184°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1566—72. 12/6. [Mai.] Univ.-Lab. Rostock.) STELZNER.

Fr. Guichard, *Über die Chlorphosphine der aliphatischen Reihe.* Von diesen Verbb. sind bisher nur wenige bekannt (vgl. MICHAELIS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 2174); ihre Darst. aus PCl_3 und Quecksilberalkylen ist wegen der Giftigkeit der letzteren nur unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln durchzuführen. — I. Die Monoalkyldichlorphosphine, $R \cdot PCl_2$, entstehen durch 6-stünd. Erhitzen von 1 Teil Quecksilberalkyl mit 3 Teilen PCl_3 auf 250°; hierbei zerfallen nebenher gebildete Alkylquecksilberchloride in Olefine und Kalomel, zum Teil auch in Alkyldichlorphospine u. Sublimat. Leicht bewegliche Fll. von scharfem u. unangenehmem, phosphinartigem Geruch, die von W. unter B. phosphiniger SS. zers. werden; mit Cl vereinigen sie sich zu Tetrachloriden, mit Br zu Dibromiden, mit S zu Sulfochlorphosphinen; mit SO_2 liefern sie Oxychlorphosphine, welche von W. in Phosphinss. umgewandelt werden. — *Äthylchlorphosphin*, $C_2H_5 \cdot PCl_2$, D^{19}. 1,2952; Kp. 114—117°. *n-Propylchlorphosphin*, $C_3H_7 \cdot PCl_2$, D^{19}. 1,1771; Kp. 140—143°. — *i-Propylchlorphosphin*, $C_3H_7 \cdot PCl_2$, D^{23}. 1,2181; Kp. 135—138°. — *i-Butylchlorphosphin*, $C_4H_9 \cdot PCl_2$, D^{23}. 1,1236; Kp. 155—157°. — *i-Amylchlorphosphin*, $C_5H_{11}PCl_2$, D^{23}. 1,1024; Kp. 180 bis 183°. — II. Zur Darst. der monoalkylphosphinigen Säuren, $R \cdot PH(:O) \cdot OH$, dampft man die wss. Lsg. reiner Chlorphosphine ein und trocknet den Rückstand über Schwefels. und Kali; dicke, erst weit unter 0° erstarrende Fll., mäßig löslich in W.; ll. in A., Ä.; beim Erhitzen zerfallen sie in Phosphine und Phosphinss.; die Alkalisalze sind in W. sll. — *Äthylphosphinige Säure*, $C_2H_5.JPO_2H_2$, D^{19}. 1,2952. — *n-Propylphosphinige Säure*, $C_3H_7 \cdot PO_2H_2$, D^{18}. 1,1418. — *i-Propylphosphinige Säure*, $C_3H_7 \cdot PO_2H_2$, D^{19}. 1,1891. — *i-Butylphosphinige Säure*, $C_4H_9 \cdot PO_2H_2$, D^{23}. 1,074. — *i-Amylphosphinige Säure*, $C_5H_{11} \cdot PO_2H_2$, D^{23}. 1,0613; zers. sich oberhalb 60° unter B. des schon von A. W. v. HOFMANN beschriebenen *i-Amylphosphins*, $C_5H_{11} \cdot PH_2$, vom Kp. 106—108°. — NH_4-Salz, $C_5H_{11}POH \cdot ONH_4$, krystallinische, in W. u. A. ll. M. — Fe-Salz, $(C_5H_{11} \cdot PHO \cdot O)_3Fe$, weißer Nd. — III. Die Monoalkyltetrachlorphosphine, $R \cdot PCl_4$, entstehen beim Einleiten von Cl in die gut gekühlten Chlorphosphine; PCl_5-ähnliche MM., die an der Luft rasch zu Oxychlorphosphinen zerfließen; bei etwa 135° zers. sie sich unter B. von PCl_3, Chloralkylen und anderen Prodd.; mit anorganischen Chloriden geben sie an der Luft leicht zerfließliche Doppelchloride, z. B. $C_4H_9 \cdot PCl_4 \cdot SbCl_5$; im Bromdampf wandeln sie sich in *Alkyldichlordibromphosphine*, $R \cdot PCl_2Br_2$, weiße, sehr hygroskopische MM., um. — IV. Monoalkyloxychlorphosphine, $R \cdot PCl_2O$, werden am besten durch Einw. von SO_2 auf die obigen Tetrachloride dargestellt und durch Dest. unter vermindertem Druck gereinigt; gelbliche Fll. von scharfem Geruch; wandeln sich beim Erwärmen mit W. in Alkylphosphinss. um. — *Äthyloxychlorphosphin*, $C_2H_5 \cdot POCl_2$, D^{20}. 1,1883; Kp_{60}. 75—78°. — *n-Propyloxychlorphosphin*, $C_3H_7 \cdot POCl_2$, D^{20}. 1,3088; Kp_{60}. 88—90°. — *i-Propyloxychlorphosphin*, $C_3H_7 \cdot POCl_2$, D^{20}. 1,3018; Kp_{60}. 82—84°. — *i-Butyloxychlorphosphin*, $C_4H_9 \cdot POCl_2$, D. 1,2333; Kp_{60}. 104—108°. — *i-Amyloxychlorphosphin*, $C_5H_{11} \cdot POCl_2$, D^{20}. 1,1883; Kp_{65}. 122—125°. — V. Monoalkylsulfochlorphosphine, $R \cdot PSCl_2$, erhält man durch 2—3-stündiges Erhitzen von 1 Teil Alkylchlorphosphin mit 3 Teilen Schwefel auf 120—125°; gelbliche Fll. von anfangs schwachem, dann stark reizendem Geruch; sehr beständig gegen W.; in Alkalien unter B. alkylsulfophosphinsaurer Salze l. — *Äthylsulfochlorphosphin*, $C_2H_5 \cdot PSCl_2$, D^{20}. 1,3606; Kp_{60}. 80—82°. — *n-Propylsulfochlorphosphin*, $C_3H_7 \cdot PSCl_2$, D^{20}. 1,2854; Kp_{60}. 95—98°. — *i-Butylsulfochlorphosphin*, $C_4H_9 \cdot PSCl_2$, D^{20}. 1,2515; Kp_{60}. 110—113°. — *i-Amylsulfochlorphosphin*, $C_5H_{11} \cdot PSCl_2$, D^{20}. 1,1771; Kp_{60}. 130 bis 132°. — VI. Monoalkylphosphinsäuren, $R \cdot PO(OH)_2$, wurden von A. W. v. HOFMANN durch Oxydation primärer Phosphine mit konz. Salpeters. bereitet; der Vf. stellte sie dar durch Behandlung von phosphinigen SS. mit Salpeters. oder Einw. von W. auf Tetra- und Oxychlorphosphine; glänzende, sich fettig anfühlende Krystallschuppen; die *Äthyl-* u. *Propylverbindung*, $C_2H_5 \cdot PO(OH)_2$, vom F. 44°, bezw.

$C_3H_7 \cdot PO(OH)_2$ vom F. 66°, sind in W. l. und hygroskopisch. — *i-Propylphosphinsäure*, $C_3H_7 \cdot PO(OH)_2$, F. 71°. — *i-Butylphosphinsäure*, $C_4H_9 \cdot PO(OH)_2$, F. 124°; etwas l. in W. — *i-Amylphosphinsäure*, $C_5H_{11} \cdot PO(OH)_2$, F. 166°; zwl. in W. — Der *Phenylester*, $C_5H_{11} \cdot PO(OC_6H_5)_2$, bildet sich beim Kochen von i-Amyloxychlorphosphin mit Na-Phenolat in Ä.; ölige, schwere Fl.; gegen W. beständig. — Analog erhält man mittels Phenylhydrazin, das *i-Amylphosphinsäurephenylhydrazid*, $C_5H_{11} \cdot PO \cdot (NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$, ein sehr leichtes, weifses Pulver, das bei 134—135° schmilzt und in Ä., A. ll. ist. — Die *Anhydride der Alkylphosphinsäuren*, $R \cdot PO_2$, welche den Nitroverbb. entsprechen, entstehen, wenn man äquimolekulare Mengen eines Alkyloxychlorphosphins und einer Alkylphosphins. in PAe. kocht, bis keine Salzs. mehr entweicht. *Phosphinopentan*, $C_5H_{11} \cdot PO_2$, harte Kryställchen; F, 122°; ll. in Bzl., wl. in PAe.; wird von W. nur langsam in die S. umgewandelt. — VII. Die Monoalkylsulfophosphinsäuren, $R \cdot PS(OH)_2$, konnten nicht rein erhalten werden. — *i-Amylsulfophosphinsäureäthylester*, $C_5H_{11} \cdot PS(OC_2H_5)_2$, aus i-Amylsulfochlorphosphin und Na-Äthylat in A.; hellgelbe Fl. von eigentümlichem Geruch; D^{20}. 0,9848; Kp. 250—255° (nicht ganz ohne Zers.). — *i-Butylsulfophosphinsäurephenylhydrazid*, $C_4H_9 \cdot PS(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$, Blättchen; F. 128°.

Die *Alkyldibromphosphine*, $R \cdot PBr_2$, aus Quecksilberalkylen u. PBr_3, sind schwer zu reinigen; ebenso verhalten sich die *Dialkylchlorphosphine*, $R_2 \cdot PCl$, welche in geringer Menge als Nebenprodd. bei der Darst. der Monoalkylchlorphosphine auftreten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1572—81. 12/6. [Mai.] Chem. Institut d. Univ. Rostock.)

STELZNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Frederick C. Newcombe, *Celluloseenzyme.* Die Unterss. über einige Cellulose lösende Enzyme führten zu dem Resultat, dafs das Extrakt vom Aspergillus Oryzae den Cellulosevorrat stärker angreift, als die Stärke; ähnlich verhält sich das Enzym, welches aus den Kotyledonen von jungen Gewächsen des Lupinus albus erhalten wird. Dasselbe wirkt sehr stark hydrolysierend auf die Zellumhüllung, aber sehr schwach auf die Stärke. Gleiches stellte Vf. von dem in den Kotyledonen enthaltenen Enzym von jungen Gewächsen von Phönix dactylifera fest; jedoch wird von letzterem Stärke etwas mehr hydrolisiert, als vom Lupinus albus. Das Enzym, welches man aus dem Endosperm von Phönix erhält, ist sehr stark Cellulose lösend, aber weniger wirksam auf Stärke als das entsprechende Extrakt von Lupinus u. beträchtlich unwirksamer als das Enzym aus den Kotyledonen von Phönix. — Selbst das sehr verdünnte Enzym aus Gerstenmalz, als auch dasjenige aus den anderen hier erwähnten Pflanzen greift den Cellulosevorrat an; bei weitergehender Verdünnung aber nimmt die hydrolysierende Einw. beträchtlich ab. Keins von den fünf angeführten Enzymextrakten zeigt die gleichen Eigenschaften, insbesondere betrifft dies die Auflsg. einer Art von Reservecellulose, welche Vf. für seine Verss. angewandt hat. Unter der Einw. aller dieser Fermente werden die Zellenumhüllungen zuerst mehr und mehr durchscheinend, und schliefslich findet gewissermafsen ein „Zusammenschmelzen" derselben unter der Erscheinung der Auflsg. statt. Die Enzyme von Lupinus albus u. von Phönix dactylifera können wegen ihrer schwachen Einw. auf Stärke und wegen ihres starken Auflösungsvermögens der Cellulose gegenüber als *Cytase* betrachtet werden und sind nicht etwa als Diastase anzusehen. (Annals of Botany **13**. No. 49. März; Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Henri Gillot, *Die Raffinose als Kohlehydratnahrungsmittel des Aspergillus niger.* Reicht man dem Aspergillus niger als Nahrung Saccharose, so wird dieselbe durch eine in ihm enthaltene Diastase zunächst invertiert u. dann erst als Nahrungsmittel

verbraucht. Hierbei entsteht als Zwischenprod. Oxals. Um das Verhalten der Raffinose in dieser Beziehung zu studieren, wurde in der RAULIN'schen Nährflüssigkeit der Kandiszucker durch Raffinose ersetzt. Die Verss. ergaben, daſs die Diastase des Aspergillus niger auch die Raffinose invertiert, und zwar bleibt die Inversion nicht bei der B. von Melibiose stehen, sondern letztere wird weiter zu Dextrose u. Galaktose hydrolysiert. Die Raffinose wird vollkommen aufgebraucht, u. zwar im gleichen Zeitraum, wie die gleiche Menge Saccharose, u. als Nebenprod. tritt auch hier Oxals. auf. (Bull. Acad. roy. Belgique **1899**. 211—26. Gembloux. Botan. Lab. d. landwirtschaftl. Inst.) POSNER.

James O'Sullivan, *Über die hydrolysierende und gärungserregende Wirkung der Hefe.* Vf. weist auf den Unterschied der hydrolytischen u. gärungserregenden Wirkung der Hefe hin. Wenn man die hydrolytische Wirkung der Hefe in ihrem Verlauf und ihrer Geschwindigkeit graphisch ausdrückt, so erhält man eine Kurve, welche von den zur Hydrolyse verwendeten Zucker und Hefemengen abhängig ist. Dies trifft bei Zuckerlsgg. bis zu 20% zu. Für jedes Mengenverhältnis muſs daher eine eigene Kurve existieren. — Die gärungserregenden Funktionen der Hefe sind von denen der hydrolytischen verschieden. Die Verss. nun, welche über die gärungserregende Wirkung der Hefe vom Vf. angestellt wurden, zeigten, daſs Hefe auf Dextrose stets gleich schnell einwirkt, gleichgültig, ob das Verhältnis von Hefe zu Dextrose 20 : 1 oder 100 : 1 war. Das von DUMAS (Ann. Chim. Phys. [5] **3**. 57; C. **72**. 567. **74**. 629) gefundene Gesetz über die Geschwindigkeit der Vergärung muſs nach den Verss. des Vf.'s dahin abgeändert werden, daſs es lautet: die Geschwindigkeit der Vergärung von Maltose u. Dextrose durch Hefe wird durch Vergröſserung des Verhältnisses von Hefe zu jedem der beiden Zucker beschleunigt, nur steht die Beschleunigung nicht im Verhältnisse zur vergröſserten Hefegabe. — ADRIAN J. BROWN (Z. ges. Brauw. **1890**. 248) hat gezeigt, daſs über ein gewisses Maſs an Hefe hinaus die in gleichen Zeiträumen vergorene Zuckermenge nicht im Verhältnis steht zur Zunahme an Hefe, und daſs Hefezellen im ersten Stadium ihres Wachstums Zucker rascher vergären, als in späteren Stadien. Auf Grund seiner Verss. über Hydrolyse u. Gärung bei vermehrter Hefegabe kommt Vf. zu dem Resultat, daſs die BROWNschen Ergebnisse einen anderen Schluſs gestatten. Es scheint nämlich, daſs man durch Vergröſsern der Hefegabe in einem bestimmten Vol. der zu vergärenden Lsg. über einen Grenzwert hinaus, den wir noch nicht kennen, das „Gärungsvermögen" vermindern könne. Das „Gärungsvermögen" einer Hefezelle würde daher jene Zuckermenge sein, welche von derselben innerhalb ihrer Lebensdauer vergoren werden kann. Vf. erwähnt noch, daſs die von BROWN festgestellte Thatsache über die Grenze des Hefewachstums in Nährlsg., sowie die von ihm mitgeteilte Verminderung des Gärungsvermögens infolge der Zunahme an Hefe viel Bezug hat auf die Schädlichkeit von infektiösen Störungen. (J. of the Fed. Inst. of Brew. **5**. 161—75; Z. ges. Brauw. **22**. 287—92 Ref. BARTH.) PROSKAUER.

A. Bau, *Über Gärversuche mit Trehalose.* Die Spaltung der Trehalose in d-Glukose durch Einw. von Hefe erfolgt nicht in glatter Weise, sondern ziemlich unregelmäſsig. In 2 Fällen mit Hefe vom Typus der untergärigen Frohberghefe (UF) wurde keine Hydratisierung erzielt, in drei anderen Fällen erfolgte Hydrolyse leicht. Da in den ersten beiden Fällen nachgewiesen wurde, daſs die Hefenenzyme, Invertin und Melibiase, in der betr. Hefe vorhanden waren, so kann man schlieſsen, daſs das Trehalose spaltende „Prinzip" in diesen Hefen ganz anders geartet sein muſs als die gewöhnlichen Enzyme. — Die Trehalose wurde im Laufe der Zeit vergoren durch die Hefen US (untergär. Saatz) UF, OF (obergär. Frohberg), OS (obergär. Saatz), Logos, ellipsoideus II, Pastor. I, II, III, sowie Monilia candida, während eine Laktose spaltende Hefe eine nicht nennenswerte, Pombe u. Sacch. apiculatus kaum oder gar

keine Veränderung der Trehalose hervorriefen. Die Vergärung der Trehalose ähnelt dem Gärverlauf von Monilia in Rohrzuckerlsg., nur ist die Gärung noch träger. Invertin veränderte Trehalose nicht. In den echten Hefen kann man die Ggw. von Trehalase, welches Enzym Bourquelot in den Schimmelpilzen fand, nicht annehmen. Soll Trehalose vergoren werden, so muſs sie vorher in d-Glukose zerlegt werden. Es dürfte hier das Gleiche der Fall sein, wie bei dem Verhalten der Monilia candida gegenüber Rohrzucker. Vf. glaubt, daſs man die Hydratisierung der Trehalose dem lebenden Protoplasma oder Bestandteilen derselben zuschreiben müsse.

Trehalose ist zur Unterscheidung von Hefenarten und -rassen nicht verwendbar. (Wchschr. Brauerei **16.** 305—6. 2/6.) Proskauer.

H. Dirksen u. **Oskar Spitta**, *Die Veränderungen des Spreewassers auf seinem Laufe durch Berlin in bakteriologischer und chemischer Hinsicht.* Vff. glauben, aus ihren Unterss., welche mit Wasserproben angestellt wurden, die aus der Spree oberhalb Berlins, im Weichbilde der Stadt und unterhalb derselben entnommen waren, folgende Schlüsse ziehen zu dürfen: Der Keimgehalt des Spreewassers, sein Gehalt an Trockensubstanz, suspendierten Bestandteilen u. organ. Substanz wächst im Laufe des Flusses durch die Stadt an; eine entsprechende Zunahme des Kalk- u. Chlorgehaltes war nicht zu konstatieren. Die absolute Menge der mitgeführten Keime u. der chemischen Bestandteile hat sich — im Vergleich mit den Unterss. aus dem Jahre 1886 — nicht vermindert, sie ist teilweise sogar gröſser als früher. (Z. Hyg. **3.** 355; C. **88.** 291.) Erkennbar beeinfluſst wurden die Mengenverhältnisse der Bakterien u. der chemischen Stoffe nur durch die Veränderungen in der Fluſswassermenge, wohl auch durch den Einfluſs der Winterkälte. Da das Steigen der Chlormenge in einem Fluſs fast ausschlieſslich durch Verunreinigung von menschlichen Abgängen verursacht wird, so ziehen Vff. aus ihren Befunden den Schluſs, daſs man den städtischen Abwässern die Schuld an der Verunreinigung der Spree nicht zuschieben könne, vielmehr seien die Ursachen dafür der Schiffsverkehr, das Lösch- und Ladewesen. Die letzteren sollen auch bei der Verunreinigung des Landwehrkanals die Hauptrolle spielen. Vff. messen also auch hier in erster Linie dem Schiffahrtsverkehr etc. die Schuld bei, ohne zu bedenken, daſs in den Landwehrkanal ca. 200 automatisch wirkende Notauslässe münden. (Arch. Hyg. **35.** 83—134. Hyg. Inst. Berlin.) Proskauer.

Francesco Abba, Edmondo Orlandi u. **Alipio Rondelli**, *Über die Filtrationskraft des Bodens und die Fortschwemmung von Bakterien durch das Grundwasser.* Die Vff. erstatten Bericht über Verss., welche sie im Auftrage der Stadt Turin über die Filtrationskraft des oberhalb und zu den Seiten der dortigen Filtergallerien gelegenen Bodens angestellt hatten, um festzustellen, wie weit die durchgesickerten Bakterien vom Grundwasser mit fortgeschwemmt werden, und ob und wie lange die Verunreinigung dieses Bodens einen Einfluſs auf den Bakteriengehalt des in die Gallerien eintretenden W. habe. Sie stellten fest, daſs einer der geeignetsten Mikroorganismen zur Prüfung der Filtrationskraft der natürlichen Böden der Bacillus prodigiosus ist. Am schnellsten u. leichtesten verschafft man sich viel Bakterienmaterial, wenn man zahlreiche Gelatineplatten mit diesem Bac. beschickt und die verflüssigte Gelatine, sowie das Spülwasser der Kulturen in Glaskolben sammelt. Man kann bei derartigen Verss. mit dem Bac. prodigiosus gleichzeitig auch Farbstoffe verwenden, weil diese keinen Einfluſs auf die Vitalität dieses Bac. haben. Bei Filtrationsverss., die in groſser Entfernung von dem zu verunreinigenden W. vorgenommen werden, ist das bakteriologische Verf. zuverlässiger, als dasjenige mit Farbstofflsgg., weil die Bakterien eher im W. erscheinen, als die Farbstoffe, d. h. früher als so viel Farbstoff hineingelangt ist, daſs er sich dem Auge kenntlich macht.

Der Bac. prodigiosus bleibt sehr lange im Boden u. selbst in den tiefsten Bodenschichten lebensfähig. Er wurde sogar noch nach 2 Jahren im Turiner Leitungsw.

nachgewiesen, und zwar stammte er von den von den Vff. angestellten Verss. her. Unter den gewöhnlichen Bedingungen wird er entweder garnicht in die Wassergallerien verschleppt oder in solcher Verdünnung, dafs er bei den täglich vorgenommenen bakteriologischen Unterss. des W. sich häufig nicht kundthat. Dagegen kann er nach längeren Regenperioden oder nach Irrigation ins W. gelangen und so ein wertvoller Fingerzeig werden zur Feststellung des Einflusses, den die lokalen Meteorww. oder die künstlich auf das Terrain der Gallerien zwecks Vermehrung des W. in denselben geleiteten WW. auf das normalerweise in diese eintretende Trinkw. haben. Zu erwähnen ist noch, dafs der Boden, in dem die Verss. stattfanden, hauptsächlich aus gröberen Sand- und Kiesmaterialien bestand, also aus Bodenarten, von welchen man weifs, dafs ihre filtrierende Kraft sehr gering ist. (Z. Hyg. **31**. 66—84 Turin.) PROSKAUER.

Julius Stoklasa, *Assimilieren die Alinitbakterien den Luftstickstoff? Erwiderung auf die Ausführungen des Herrn A. Lauck.* LAUCK (Centr.-Bl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. **5**. 20. 54. 87; C. **99**. I. 443. 858) hat die Ansicht ausgesprochen, dafs die im Alinit enthaltenen Bakterien, die sogen. Heubacillen (Bac. subtilis) seien, während Vf. die Alinitbakterien als Bac. megatherium ansieht. Nach vergleichenden Verss., welche Vf. über die Vitalprozesse beider Mikrobenspezies angestellt hat, ergeben sich wesentliche Unterschiede zwischen dem Bac. subtilis und Megatherium. So z. B. reduziert letzteres Nitrate zu Nitriten, von welchen es wieder einen grofsen Teil in NH_3 überführt. Bac. subtilis reduziert dagegen die Nitrate nur in Nitrite. In einem Gemisch von Xylose und Galaktose (3 : 1) vermehren sich die Alinitbakterien sehr rasch und assimilieren bei Ggw. von unorgan. Nährmaterial u. einer geringen Menge N-Substanz (als Pepton) den Luft-N in bedeutendem Mafse. Enthält das Nährmedium einen Überschufs von N-haltigen Substanzen, so hört die Assimilation des Luft-N auf, da das Bact. megatherium seine lebenden Moll. durch Assimilation des Luft-N nur bei Ggw. eines grofsen Überschusses an Kohlehydraten bildet. Der Bac. subtilis vermehrt sich in diesem Nährmedium nicht so energisch, u. die Assimilation des Luft-N ist nur eine sehr geringe. Erhielt das Nährmedium eine gröfsere Menge von Eiweifsstoffen, so trat sofort eine hydrolytische Zers. letzterer ein, und es entstanden Prodd., welche von den Stoffwechselprodd. des Bact. megatherium sehr verschieden sind. Zur Feststellung der Unterschiede beider Bakterienarten wurden ferner Vegetationsverss. mit Hafer im Glashause angestellt.

Alle diese Vergleiche zeigten, dafs zwischen den Alinitbakterien und dem Bac. subtilis ganz bedeutende Unterschiede bestehen, und dafs eine Identität zwischen beiden nicht vorhanden ist. Vf. hält auch die Ansicht LAUCK's, dafs das Alinit ein wertloser Stoff sei, für nicht zutreffend, wie dies zahlreiche Unterss. dargethan haben. Für die Entw. der Alinitbakterien ist nicht nur die physikalische Beschaffenheit des Bodens von Wichtigkeit, sondern auch die chemische; in Böden, welche an Pentosanen reich sind, vermehrt sich das Bact. megatherium sehr stark. Hierbei fällt der Algenvegetation im Boden eine bedeutende Rolle zu. (Schlufs folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **5**. 350—54. 27/5. Techn. Hochsch. u. landw.-physiol. Versuchsstation. Prag.) PROSKAUER.

S. Winogradsky u. **V. Omeliansky**, *Über den Einflufs der organischen Substanzen auf die Arbeit der nitrifizierenden Mikroben.* Die Verss. beziehen sich auf die Nitratmikroben, welche die salpetrige S. oxydieren, sowie auf die Nitritbakterien, welche das Ammoniak oxydieren. Vff. beschreiben in dieser Abhandlung Kulturverss. des Nitratbakteriums in mineralischer Lsg. und Verss. über den Einflufs der organ. Substanzen und des NH_3 auf den Oxydationsprozefs und die Entw. des Mikroorganismus. Bezüglich der ersten Verss. suchten sie festzustellen, ob der Zusatz von Soda zur Minerallsg. erforderlich ist oder nicht. Hierbei zeigte es sich, dafs das

Mikrobium das kohlensaure Alkali nicht entbehren kann. Es handelt sich hierbei nicht um die alkal. Rk., welche das Carbonat hervorruft. Für den zweiten Teil der Unters. benutzten die Vff. das Pepton, Glykose und Harnstoff. Die Bakterien vertrugen ziemlich leicht 1% Pepton. (Forts. folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. 329—43. 27/5. Inst. f. exper. Med. St. Petersburg.) PROSKAUER.

Kurt Wolf, *Über Denitrifikation.* Es sind bis jetzt elf verschiedene denitrifizierende Bakterienarten bekannt geworden, darunter ist der Bac. pyocyaneus am besten studiert. Bisher hat man übersehen, daſs auch der Bac. fluorescens liqu. denitrifizierende Eigenschaften besitzt. Vf. hat Verss. angestellt, um die Bedingungen kennen zu lernen, unter welchen der Bac. fluorescens liqu. und pyocyaneus Salpeter reduzieren. Beide Mikroorganismen bewirkten Salpetergärung, wenn sie sich unter günstigen Ernährungsbedingungen befanden und beim Temperaturoptimum gezüchtet wurden. Der Eintritt der Salpetergärung geschieht daher unter analogen Verhältnissen, wie die Farbstoffbildung. Hieraus ergiebt sich, daſs der Bac. fluorescens in reinem Brunnen- oder Fluſsw. Salpeter nicht zu reduzieren vermag, ebensowenig wie er in die Milch hineingelangte Nitrate zers. wird. Dieses ist für die Unters. des W. und der Milch von groſser Wichtigkeit.

Verss., welche Vf. darüber angestellt hat, ob die denitrifizierenden Bakterien ihren gesamten O-Bedarf oder wenigstens einen Teil davon aus Nitraten u. Nitriten zu entnehmen vermögen, u. bei welchen die Sauerstoffaufnahme u. CO_2-Abgabe der Bakterien quantitativ festgestellt wurde, zeigten, daſs mit oder ohne Zusatz von Nitrat zur Nährbouillon die O-Aufnahme aus der Luft nahezu vollkommen gleichmäſsig vor sich ging, und daſs schon nach Verlauf von 18 Stdn. aus dem über dem Nährboden im Kölbchen befindlichen Luftquantum sämtlicher O absorbiert worden war. Die O-Aufnahme aus der Luft wird also durch den Salpeterzusatz nicht beeinfluſst. Die Thatsache, daſs die beiden Bakterien unter anaëroben Bedingungen bei Ggw. von Nitraten bedeutend besser gedeihen, als in gewöhnlicher Bouillon, spricht nicht durchaus dafür, daſs die Bakterien den O aus den Nitraten und Nitriten herausziehen. Für die Reduktion der Nitrate zu Nitriten ist die Annahme ebenso berechtigt, daſs infolge des auch in gewöhnlichen Nährböden unter anaëroben Verhältnissen selbst noch so spärlichen Wachstums doch geringe Mengen eines Reduktionsmittels gebildet werden können, welche die genannte Umwandlung vornehmen u. so den Bakterien die nötige Energie zum Weiterwachsen geben.

Um die Denitrifikationsvorgänge weiter zu erklären, benutzte Vf. statt der Alkalinitrate Calciumnitrat, welches er in Peptonw. löste. Die eingeimpften fluoreszierenden Bakterien zersetzten das Kalksalz in der üblichen Weise unter N-Entw., nachdem man vorher als Zwischenprod. hat N_2O_3 nachweisen können, und unter B. von $CaCO_3$. Aus diesen Verss. geht hervor, daſs die Entw. von N nicht durch Einw. der Nitrite auf Amidoverbb. in sauren Lsgg. im Sinne MARPMANN's (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. 67; C. 99. I. 702) vor sich gehen kann. Man kann ferner die Thatsache, daſs bei reichlicher Durchlüftung in der Nährlsg. vorhandener N nicht frei gemacht wird, auch in der Weise erklären, daſs durch den fortwährenden Luftstrom der gröſste Teil der Kohlens. fortgeführt wird, also nicht auf die Nitrite einzuwirken vermag. Dafür, daſs ein- und derselbe Mikroorganismus nur bei reichlich vorhandener CO_2-Entw. im stande ist, denitrifizierend zu wirken, während er bei geringerer oder gar fehlender dies nicht thut, führt Vf. mehrere Beispiele an.

Die gewöhnliche käufliche Preſshefe zerstört Nitrat ebenfalls vollständig, gleichgültig, ob sie in Bouillon mit Salpeter oder mit Calciumnitrat gebracht wird: Mit oder selbst ohne Zusatz von Zucker geht die Denitrifikation in 4—5 Tagen bei 35° vor sich. Hier handelt es sich nicht um reine Hefenwirkung, da eine Unmenge von Bakterien in der Preſshefe vorhanden sind. Dafür, daſs es Gärungen giebt, bei denen

ein Freiwerden von N nicht beobachtet wird, liefert die Kefirgärung den Beweis, wie dies Vf. an einem Vers. mit Milch, der 0,2% Nitrat zugesetzt war, darthut. (Hygien. Rdsch. **9**. 538—47. Hyg. Inst. techn. Hochsch. Dresden.) PROSKAUER.

H. Marshall Ward u. J. Reynolds Green, *Ein Zuckerbakterium*. M. WARD hatte früher über Bakterien berichtet, welche sich in den Auswüchsen des Zuckerrohrs befanden. Diese Bakterien zerlegten den Rohrzucker in CO_2 und einige SS. Vff. haben diese Bakterien weiter verfolgt und beschreiben ihre morphologischen u. biologischen Eigenschaften. Das Bakterium ist im stande, in kohlehydrathaltigen Nährmedien A., Essigs. u. Bernsteins. zu erzeugen, deren Mengen je nach der Zuckerart verschieden sind. Die Polysaccharide werden durch das Bakterium invertiert. Es unterscheidet sich durch viele Eigenschaften von dem Leuconostoc VAN TIEGHEM's. Die in Zuckerlsg. hervorgebrachte Gallerte färbt sich auf Zusatz von Jod purpurfarben, giebt aber mit FEHLING'scher Lsg. keine Reduktion, dagegen tritt letztere ein, wenn die Subst. mit verd. Schwefels. erhitzt worden ist. Der abgespaltene Zucker hat ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +130°$. Der im W. unl. Rückstand der Gallerte färbt sich mit Jod violett und verhält sich gegen FEHLING'sche Lsg. wie der in W. l. Teil. Vff. glauben, dafs hier das SCHEIBLER'sche Dextran oder Hemicellulosen vorliegen. (Proc. Royal Soc. London **65**. 65—84. [2/3.].) PROSK.

Erich Weifs, *Über drei in gesäuerten Rübenschnitzeln neu aufgefundene Milchsäurebakterien*. Kurze Zeit nach dem Einmieten der Schnitzel beginnt ein Säuerungsprozefs, bei dem flüchtige und nichtflüchtige SS. gebildet werden. Als flüchtige SS. treten Essigs., Butters. u. in ganz geringen Mengen Ameisens., u. als nichtflüchtige tritt nur Milchs. auf. Selbst in den ersten Stadien des Gärungsvorganges überwiegen die flüchtigen SS. den nicht flüchtigen gegenüber. Im weiteren Verlauf der Gärung tritt die Menge der nichtflüchtigen SS. gegenüber der der flüchtigen immer mehr zurück, da aus den Salzen der ersteren wahrscheinlich die letztere gebildet wird. Unter den flüchtigen SS. herrscht die Essigs. bei weitem vor. Vf. unterwarf die verschiedenen Formen von Mikroorganismen, die sich auf Plattenkulturen aus freiwillig vergorenem Schnitzelsaft entwickelten, einer genauen Unters. Er fand auf den Originalplatten Kolonien von Hefen, Schimmelpilzen und Gelatine verflüssigenden Organismen, während auf den Verdünnungsplatten sehr viele kleine Kolonien und neben diesen stecknadelkopfgrofse weifse Kolonien in geringerer Zahl auftraten. Letztere erwiesen sich als Milchsäurebakterien. Es gelang Vf., drei Arten Milchs. bildender Bakterien zu entdecken u. zu kultivieren, die er Bakterium pabuli acidi I, II u. III benennt. Den Erreger der Essiggärung vermochte er dagegen nicht ausfindig zu machen. (J. f. Landw. **47**. 141—161. Göttingen. Bakter. Lab. d. landw. Inst. d. Univ.) HAEFCKE.

G. Leichmann, *Über die Beteiligung des Bacillus lactis aërogenes an der freiwilligen Säuerung der Milch*. Vf. vergleicht die Eigenschaften des Bac. lactis aërogenes mit denjenigen des Bacterium lactis acidi, welches von ihm, GÜNTHER und THIERFELDER (Milch-Ztg. **23**. Nr. 33; C. **94**. II. 703; Arch. Hyg. **25**. 164; C. **95**. I. 295) beschrieben worden ist. Das letztere Bakterium entspricht bis auf die ihm mangelnde Fähigkeit der Eigenbewegung, der Sporenbildung, der Gelatineverflüssigung in keinem einzigen Merkmale der Charakteristik, welche von WILDE für die Vertreter der Aërogenes-Gruppe aufgestellt wurde. — Vf. sucht an der Hand der vorliegenden Litteratur die Frage zu beantworten, wie die Anschauung, dafs die spontane Gerinnung der Milch meist durch den Bac. aërog. oder nächst verwandte Bakterien bewirkt werde, entstanden sei. (Forts. folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **5**. 344—49. 27/5. Milchw.-chem. u. bakt. Lab. landw. Inst. Univ. Göttingen.) PROSKAUER.

F. W. J. Boekhout u. **J. J. Ott de Vries**, *Untersuchungen über den Reifungsprozefs des Edamer Käses.* Die Vff. stellten fest, dafs durch Erhitzen der Milch das Caseïn derartig umgeändert wird, dafs Reifung ausgeschlossen ist. Wenn man auch die Reifungsorganismen in den Milchsäurefermenten suchen mufs, so ist doch nicht jedes beliebige Milchsäureferment befähigt, die Reifung hervorzubringen. Die Theorie von BABCOCK und RUSSELL halten Vff. nicht für richtig; sollte sich die WEIGMANN'sche Theorie als zutreffend herausstellen, so mufs dieselbe so weit eingeschränkt werden, dafs die für die Reife notwendigen Organismen während der Reifung am 14. Tage noch am Leben sind. Unsere Kenntnis bezüglich des Käsereifungsprozesses ist daher noch eine recht lückenhafte u. die jetzigen Theorien darüber sind zweifelhaft geworden, da sie alle auf Verss. beruhen, welche mit erhitzter Milch angestellt sind. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. 304—7. 15/5. [31/12. 1898.] Hoorn.) PROSKAUER.

Rudolf Emmerich und **Oskar Löw**, *Bakteriologische Enzyme als Ursache der erworbenen Immunität und die Heilung von Infektionskrankheiten durch dieselben.* Der in den meisten Flüssigkeitskulturen von Bakterien, trotz des Vorhandenseins genügenden u. geeigneten Nährmateriales, allmählich (d. h. nach Tagen oder Wochen) eintretende Stillstand der Entw. beruht auf der Entstehung enzymartiger Stoffe, welche von den Bakterien selbst gebildet werden und diese schliefslich wieder auflösen. Es giebt bakteriolytische Enzyme, welche nicht nur die eigene Bakterienart (konforme Enzyme) auflösen, sondern auch solche, welche verschiedene andere, auch pathogene, Bakterienarten aufzulösen vermögen (heteroforme Enzyme). Die Heilung mit sogen. „Stoffwechselprodd." oder unfiltrierten Kulturen der Bakterien beruht auf der Ggw. bakteriolytischer Enzyme in den Kulturen, und die künstliche Immunisierung darauf, dafs sich allmählich im Blute zwischen dem bakteriolytischen Enzym u. einem Eiweifskörper des Blutes oder mit Organeiweifs eine haltbare Verb. bildet. Diese Verbindung nennen Vff. *Immunproteïdin*, es besitzt noch die bakteriolytischen Eigenschaften des ursprünglichen Enzyms. Das aus den Leukocyten stammende Eiweifs, mit welchem sich die Enzyme der pathogenen Bakterien vereinigen, bezeichnen Vff. als *Proteïdin*. Die sogen. Agglutination ist weiter nichts, als das erste Stadium des bakteriologischen Effektes des Enzyms. Es giebt Bakterienenzyme, welche im tierischen und menschlichen Organismus nicht nur bactericid, sondern auch toxinvernichtend wirken. So ist z. B. das Enzym des Bacillus pyocyaneus, die *Pyocyanase*, im stande, die krankmachende und tödliche Wirkung des Diphtherietoxins aufzuheben. (Z. Hyg. **31**. 1—65.) PROSKAUER.

Kübler u. **Neufeld**, *Über einen Befund von Typhusbacillen im Brunnenwasser.* Das fragliche W. stammte aus dem Brunnen eines von Typhus durchseuchten Gehöftes. Mit Proben des W. wurden mehrere Platten mit Jodkalium-Kartoffel-Gelatine nach ELSNER geimpft und hiervon nach 48 Stdn. eine Reihe verdächtig aussehender Kolonien auf Agarröhrchen überimpft. In einem dieser Röhrchen entwickelte sich eine Reinkultur eines beweglichen Stäbchens, welches alle Kennzeichen des Typhusbacillus aufwies. Dasselbe wurde im Vergleich mit einer echten Typhus-, Coli- und Alkaligeneskultur allen gebräuchlichen Proben unterworfen; es zeigte sich im Wachstum auf Gelatine, Kartoffeln, Lackmusmolke, gewöhnliche Bouillon (ohne Indolbildung), Traubenzuckerbouillon, sowie nach der Anzahl der Geifseln identisch mit der Typhuskultur. Es wurde ferner in der gleichen Weise wie eine Typhuskultur durch verd. Serum von einer typhusimmunen Ziege, jedoch nicht durch andere Sera agglutiniert. Nach den mitgeteilten Daten müssen sich die Typhusbacillen in diesem Falle mindestens vier Wochen im W. erhalten haben. Vff. nehmen an, dafs die Infektion des Brunnens durch typhushaltigen Urin erfolgt sei. Der Brunnen war ein 10—12 Fufs tiefer Kesselbrunnen. (Z. Hyg. **31**. 133—36. Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.) PROSKAUER.

A. Schattenfroh, *Weitere Untersuchungen über die bakterienfeindlichen Stoffe der Leukocyten.* Diese Stoffe wirken auf rote Blutkörperchen fremder Tierspezies nicht ein; sie sind deshalb nicht mit den globuliciden Stoffen des Blutserums zu identifizieren. Letztere sind vermutlich überhaupt in den Leukocyten nicht enthalten. Die baktericiden Stoffe aus den Leukocyten sind in ihrer Wirkung unabhängig vom Salzgehalte ihres Mediums; das Nukleohiston, im weiteren Sinne die aus den Zellextrakten durch Essigs. fällbaren Stoffe üben keine baktericiden Wirkungen aus. (Arch. Hyg. **35.** 135—203. Hyg. Inst. Wien.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

A. J. Swaving, *Über schädliche Wirkungen des Meerwassers auf den Ackerboden.* Im Dezember 1894 wurden infolge der Springflut die Seedämme der Provinzen Zeeland u. Zuidholland an verschiedenen Stellen durchbrochen und dadurch die Polder (eingedeichtes Tiefland) schwer geschädigt. Vf. suchte nun festzustellen, ob infolge dieser Überschwemmung der Salzgehalt des Ackerbodens bedeutend gestiegen sei, u. ob darin allein vielleicht schon die Ursache der mutmafslich zu erwartenden Unfruchtbarkeit des Bodens zu finden sei. Die diesbezüglichen Unterss. ergaben, 1. dafs der Salzgehalt der überschwemmten Polder in einem Jahre bedeutend abgenommen hatte (1895—96); — 2. dafs der Salzgehalt so gering war, dafs die vorhandene Quantität nicht als Pflanzengift anzunehmen war; — 3. dafs die Ursache des schlechten Standes der Kulturgewächse auf überschwemmten Böden in den Umsetzungen liegt, welche der Ackerboden erlitten hat: Zuschlagen, Verschlämmung der Ackerkrume; — 4. dafs deswegen und wiederholt nach oberflächlicher Bearbeitung eine harte Kruste an der Oberfläche entsteht, welche undurchlässig ist, das allmähliche Auswaschen der Salzpartikelchen erschwert u. die Keimung einiger Samen verhindert; — 5. dafs die Bearbeitung des Bodens zum Untergrundpflug zu beschränken ist; — 6. dafs aufser dem Wiesenbau die Kultur folgender Feldfrüchte empfehlenswert ist: Zuckerrüben, Kohlsaat, Wintergerste (Düngung mit Superphosphat und Chilesalpeter), Luzerne (Superphosphatdüngung). — Die Nachteile des Seew. sind daher: das Auslaugen des Bodens, die Erzeugung pflanzenschädlicher Stoffe infolge der Wechselzersetzung u. die Verschlämmung des Bodens. (Landw. Vers.-Stat. **51.** 463—71. Goes.) HAEFCKE.

L. F. Nilson, *Über Wiborghphosphat, ein aus dem Apatit des Gellivare-Erzes dargestelltes Düngungsmittel.* (Landw. Vers.-Stat. **51.** 401—20. — C. **98.** II. 223.) HAEFCKE.

Gunner Jörgensen, *Über die Entwickelungsbedingungen u. die Zusammensetzung der aus Cruciferensamen, hauptsächlich in Form von Futterkuchen, gewonnenen flüchtigen Senföle.* Veranlassung zu vorliegender Arbeit gaben einige schwere Krankheitsfälle infolge Verfütterung von Rapskuchen. Die an einem reichhaltigen Material angestellten Verss. führten Vf. zu dem Resultat, dafs zur Beurteilung des Gesundheitsnachteils der Rapskuchen nach ihrer Entw. von flüchtigen Senfölen folgendes Verf. benutzt werden kann: Wenn das Material mit weifsem Senf versetzt u. mit W. oder eventuell Weinsäurelsg. angerührt, keinen besonders starken u. dauernden Geruch entwickelt, so kann die Menge von Sinigrin nicht so grofs sein, dafs eine Gefahr zu befürchten ist. Entsteht dagegen ein starker scharfer Senfölgeruch, der sich über 15 Stunden bei 40° erhält, so ist eine schädliche Wirkung wahrscheinlich. Wenn die Kuchen jedoch, nur mit W. oder Weinsäurelsg. hingestellt, keinen Geruch entwickeln, dann mag wohl die Gefahr eine geringere sein, als wenn das Gegenteil der Fall ist. — Zum Nachweis des etwaigen Gesundheitsnachteils der Kuchen durch eine chemische Analyse der flüchtigen Senföle empfiehlt Vf. folgendes Verf.: 25 g Prefskuchen werden mit 5 g reinen weifsen Senfs und 250 ccm einer 0,17 %igen Weinsäurelsg. während einer Stunde bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt. Reagieren die Kuchen stark

alkal., so mufs mehr S. bis zur schwach s. Rk. hinzugesetzt werden. Das Versetzen mit weifsem Senf ist nötig, weil die gewöhnlichen Rapskuchen so wenig wirksames Myrosin enthalten, dafs die Senfölentw. gar zu langsam erfolgt, so dafs ein Teil des Senföls zers. wird, ehe die ganze Menge entwickelt worden ist. Ferner kommen in der Pankreasdrüse Fermente vor, die eine ähnliche, wenn auch schwächere Wirkung haben, wie das Myrosin. Bei der Dest. mittels Wasserdampf beschickt man die Vorlage mit 20 ccm starker Ammoniakfl. u. 50 ccm A. Die Vorlage wird während des ersten Teils der Dest. geschüttelt und mit k. W. gekühlt. Sind etwa 200 ccm überdestilliert, so läfst man das Destillat bis zum nächsten Tage stehen und dampft alsdann auf dem Wasserbade ein, bis ein dickflüssiger Rückstand von Thioharnstoff übrig ist. Dieser wird eine Stunde lang im Wassertrockenschrank getrocknet. Ist die M. im Exsikkator krystallinisch geworden, so bestimmt man an einem kleinen Splitter F. Das ganze wird gewogen, in warmem W. gel., die ausgespülte und getrocknete Schale gewogen u. in dem Gelösten eine Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL ausgeführt. Die Hälfte des N rührt vom Senföl, die andere Hälfte von dem NH_3 her. Multipliziert man aber die Hälfte der bei der Titration verbrauchten ccm $^1/_{10}$-N.-Schwefels. mit 0,0017, so findet man das Gewicht vom NH_3, welches sich mit dem Senföl verbunden hat; und zieht man dasselbe von dem Gewicht des Thiosinamins ab, so erhält man die aus 25 g Substanz gebildete Senfölmenge. Da wohl anzunehmen ist, dafs das Allylsenföl das am stärksten wirkende ist, mufs man, falls das hergestellte Thiosinamin mehr als 22,5 % N enthält, und das entwickelte Senföl sehr scharf ist und sich lange erhält, bei der Benutzung der Kuchen als Viehfutter vorsichtiger sein, als wenn der Gehalt an N geringer ist. (Landw. Vers.-Stat. **51.** 311—33. Kopenhagen.) HAEFCKE.

H. Neubauer, *Bestimmung des Melassegehalts von Melassemischfutterstoffen.* Vf. schlägt vor, die Melassemenge in dem wss. Auszug der Mischfutter durch die Feststellung der D. zu ermitteln, nachdem er konstatierte, dafs die D. der Trockensubstanz verschiedener Melassen sehr gut übereinstimmt und einen mittleren Wert von 1,69 besitzt. Es wird für diese Methode eine Formel entwickelt und ihre Verwendbarkeit an mehreren Beispielen erläutert. (Landw. Vers.-Stat. **51.** 421—39. Breslau. Agrikult.-chem. Vers.-Stat. d. Landw.-Kammer f. d. Prov. Schlesien.) HAEFCKE.

O. Kellner, *Zur Futterberechnung nach Energiewerten.* Vf. hat gelegentlich einer Publikation über den Nahrungs- u. Energiebedarf volljähriger Ochsen (Landw. Vers.-Stat. **50.** 295; C. **98.** II. 938) Slellung genommen gegen das von C. LEHMANN (Arbeiten der Deutsch. Landw.-Gesellsch. **97.** Heft 28. S. 67) eingeschlagene Verf. zur Verbesserung der Fütterungsnormen, welches im wesentlichen auf einer einfachen Berechnung des Energieinhaltes der im Futter enthaltenen verdaulichen Nährstoffe auf Grund der von M. RUBNER für die Bestandteile der menschlichen Kost ermittelten kalorischen Werte beruht. Vf. hält der neuerdings von LEHMANN vorgebrachten Zurückweisung der Bedenken Vf.'s gegenüber seine Ansicht vollständig aufrecht, welche darin gipfelt, dafs die RUBNER'schen Werte auf die Verhältnisse beim Pflanzenfresser (Wiederkäuer) keine Anwendung finden können u. dürfen. Die RUBNER'schen Werte sind am Fleischfresser ermittelt und für den Menschen berechnet. Vf. liefert den Nachweis, dafs man bei der Übertragung derselben auf die Verhältnisse des Pflanzenfressers derartiger grofse Fehler begeht, dafs Fütterungsnormen, die auf dieser Grundlage berechnet worden sind, zu groben Täuschungen Veranlassung geben müssen. Der Weg zum Fortschritt in dieser Richtung kann nur von der exakten Erforschung der eigenartigen Verhältnisse gebahnt werden, welche bei der Verwertung einzelner Nährstoffe u. ganzer Futtermittel beim Pflanzenfresser obwalten. (Landw. Vers.-Stat. **51.** 367—74. Möckern. Landw. Vers.-Station.) HAEFCKE.

Analytische Chemie.

Friedrich Goppelsroeder, *Zur Anwendung der Absorption zu analytischen Trennungen.* H. TREY (C. **99**. I. 379) erwähnt, daſs „GOPPELSROEDER 1885 Verss. angestellt habe, um durch Absorptionsvorgänge bewirkte Scheidungen zu analytischen Zwecken zu benutzen.“ Hierauf erwidert Vf., daſs er schon seit dem Jahre 1861 mit dieser höchst wichtigen Anwendung der Kapillarität bis auf den heutigen Tag beschäftigt ist und diesem Gebiete den Namen *Kapillaranalyse* gegeben hat. Er wurde zu seinen ersten Versuchen durch einen Vortrag seines Lehrers SCHOENBEIN in einer Sitzung der Naturforsch. Gesellschaft zu Basel angeregt: „Über einige durch die Harnröhrchenanziehung des Papieres hervorgebrachte Trennungswirkungen (Verhandlungen d. Naturforschenden Gesellschaft zu Basel **1861**. III. Teil. 2. Heft). Bei der Diskussion, welche dem Vortrage SCHOENBEIN's in derselben Sitzung folgte, hatte er seine Ansicht über den Wert solcher Unterss. für die analytische Chemie und besonders auch für die Analyse von Farbstoffgemischen ausgesprochen. Er publizierte seine ersten Resultate schon in demselben Heft Seite 268—75 der Basler Naturforschenden Gesellschaft, in welchem sich auch die Arbeit SCHOENBEIN's befindet. Der Titel dieser ersten Mitteilung lautete: „Über ein Verfahren, die Farbstoffe in ihren Gemischen zu erkennen. Diese Arbeit findet sich auch in POGGENDORFF's Annalen **115**. 488—94 und im Auszuge C. **62**. 331—34 abgedruckt. Seitdem erschienen von ihm mehrere Publikationen. Im Jahre 1888/89 publizierte er in einer längeren Reihe von Aufsätzen in den Mitteilungen der Sektion für Chemische Gewerbe des k. k. Technologischen Gewerbemuseums in Wien seine gröſsere Arbeit: „Über Kapillaranalyse und ihre verschiedenen Anwendungen, sowie über das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen.“ — In diesem Jahre gedenkt Vf., eine weitere Fortsetzung seiner Arbeiten zu liefern. (Z. anal. Ch. **38**. 291—92. Basel. Wissensch. Privatlab.) ARENDT.

A. F. Holleman, *Über die Methoden, welche zwischen den belgischen u. niederländischen Versuchsstationen vereinbart sind.* Vf. giebt eine Übersetzung der von dem belgischen landwirtschaftlichen Ministerium veröffentlichten Broschüre, welche die vereinbarten Methoden enthält. Die Methoden erstrecken sich auf die Bestimmung von N, P_2O_5 u. K_2O in Düngemitteln u. auf die Untersuchung von Futtermitteln. Ferner wird ein Anhang gegeben, in dem die Darstellung einiger Reagenzien festgelegt ist. (Landw. Vers.-Stat. **51**. 357—65. Groningen.) HAEFCKE.

Richard K. Meade, *Ein Apparat zur Erleichterung von Schwefelwasserstofffällungen.* Ein gewöhnlicher Kolben dient zur Aufnahme der auszufällenden Lsg. Der Kolben ist mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen eine Öffnung das bis auf den Boden des Kolbens reichende Gaszuleitungsrohr geht, während die andere Durchbohrung das unterhalb des Stopfens endigende Abzugsrohr trägt, das oberhalb des Stopfens zu einer zweifachen Schleife gebogen ist. Während des Einleitens des H_2S wird die Flasche kräftig geschüttelt. Die Ausfällung der Sulfide soll in diesem kleinen App. schneller von statten gehen u. die Sulfide selbst in leicht filtrierbarer Form erhalten werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 421—22. Mai. [19/1.] Easton, Pa.) DÜSTERBEHN.

G. Meillère, *Anwendung der Zentrifuge zum Sammeln der Niederschläge bei gewichtsanalytischen Bestimmungen.* Bei vielen Bestimmungen ist nach den Darlegungen des Vf.'s die Anwendung der Zentrifuge zum Sammeln der Ndd. sehr vorteilhaft. Die Vorteile dieses Verf. bestehen insbesondere darin, daſs zum Auswaschen sehr wenig W. gebraucht wird, daſs die Einw. des O vermindert, und daſs das Veraschen der

Filter mit den darauffolgenden Operationen unnötig wird. Mittels der Zentrifuge lassen sich ferner auch Ndd. aus Fll. gewinnen, welche schlecht filtrieren oder das Papier angreifen. Der Nd. wird im Zentrifugenrohr selbst nach dem Trocknen gewogen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3]. **21.** 513—15. 20/5.) HESSE.

H. Claassen, *Über geaichte Saccharimeter.* Vf. repliziert auf den Artikel von WEINSTEIN, Z. f. angew. Ch. **1899.** 369; C. **99.** I. 1098. Wenn die geaichten Instrumente den Bedürfnissen der Praxis hinsichtlich Schnelligkeit beim Gebrauch nicht genügen, sind sie zwecklos u. überflüssig. (Z. f. angew. Ch. **1899.** 496—97. 23/5.) WOY.

A. Gawalowski, *Neuerungen an Laboratoriumsgerätschaften.* Vf. beschreibt die Herstellung eines sehr exakt funktionierenden *Bürettenablaufs* (Fig. 10), ferner eines *Bürettenschwimmers*, *Bürettenhalters*, einer *Quetschkahnklemme*, sowie eines App. zur Herstellung von sterilisiertem destillierten W. (Z. anal. Ch. **38.** 237—42. April. [21/11. 98.] Raitz bei Brünn.) WOY.

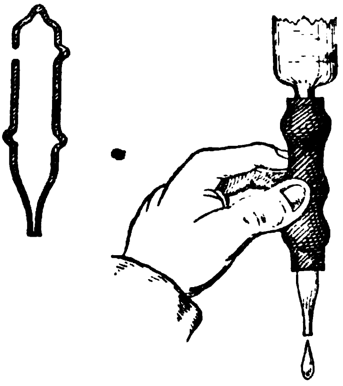


Fig. 10.

Francis G. Benedict u. Olin F. Tower, *Die Verwendung von komprimiertem Sauerstoff bei der organischen Elementaranalyse und von Natronkalk bei der quantitativen Bestimmung von Kohlendioxyd.* Vff. empfehlen, bei der Elementaranalyse den O direkt einem mit komprimiertem O gefüllten Stahlcylinder zu entnehmen u. auf diese Weise das Gasometer ganz zu umgehen. An Stelle des Kalikugelapp. benutzten sie mit Vorteil zwei U-Röhren, von denen die eine ganz mit Natronkalk, die andere halb mit Natronkalk, halb mit geschmolzenem $CaCl_2$ gefüllt war. Ein solches Röhrenpaar läfst sich etwa sechsmal benutzen, ehe die Füllung erneuert werden mufs, und bietet aufserdem den Vorteil, dafs die fortschreitende Umwandlung des Natronkalks in Carbonat durch den Farbenübergang von gelb in weifs erkennbar ist. Der zur Füllung der Röhren benutzte Natronkalk wird in folgender Weise bereitet: Man behandelt 1 kg käufliches NaOH in einer eisernen Schale mit 500—600 ccm W. und setzt zu der h. Paste 1 kg grob gepulverten CaO hinzu. Letzterer löscht sich durch das W. des NaOH; das dampfende Gemisch wird bis zum Erkalten mit einem Eisenspatel gerührt u. dann in Flaschen gefüllt. Das käufliche wasserfreie Prod. ist zur Absorption von CO_2 wenig geeignet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21.** 389—98. Mai. Middletown. Conn. Chem. Lab. of the Wesleyan Univ.) DÜSTERBEHN.

L. M. Dennis u. C. G. Hopkins, *Die Bestimmung von Kohlenoxyd, Methan u. Wasserstoff durch Verbrennung.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **21.** 398—410. — C. **99.** I. 503.) DÜSTERBEHN.

W. P. Jorissen, *Die Stabilität von Oxalsäurelösungen.* Vf. stellt die bisherige Litteratur über die Haltbarkeit von Oxalsäurelsg. zusammen. Er findet durch eigene Verss., dafs sich Oxalsäurelsgg. ausnahmslos im Licht zersetzen, Zugabe von Schwefels. oder Bors. die Zers. sogar beschleunigt. Sie halten sich dagegen im Dunkeln, wenn Schimmelpilzkeime durch Sterilisieren abgetötet werden auch als $^1/_{100}$ N.-Lsgg. Zusatz von 1 g Bors. zu 1 l Lsg. hindert die Zers. durch Schimmelpilze nicht, wohl aber Zusatz von 50 ccm konz. Schwefels. nach RIEGLER (Z. anal. Ch. **35.** 522; C. **96.** II. 755). Zusatz von A. vermindert den Titer auch im Dunkeln. Mangansulfat be-

schleunigt die Oxydation im Licht und führt sie auch im Dunkeln herbei. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 521—25. 30/5. [April] Rotterdam.) Woy.

Casimir Strzyzowski, *Kritische Untersuchungen zur Mikrochemie krystallisierter Hämatinverbindungen nebst einem Beitrage zum Blutnachweise.* Vf. stellt die mikrochemischen Arbeiten über Blutfarbstoff zusammen, von Husson, Axenfeld, Buffalini, Bikfalvi, Dannenberg, Niederstadt, welche einer Nachprüfung unterzogen werden. Als Versuchsmaterial dient Rinderblut, das durch wiederholte Behandlung mit A. und W. vollständig von Salzen, Cholesterin und Fetten befreit ist und mit Essigs. oder Ameisens. allein unter keinen Umständen Häminkrystalle liefert.

Die Angaben von Husson erwiesen sich alle als falsch, mit den von diesem vorgeschlagenen Reagenzien konnten Blutkrystalle nicht erhalten werden. Es scheint, als habe er mit chlorhaltigem Blut oder chlorhaltigen Reagenzien gearbeitet. Gegen seine Brom- und Jodhämatinverbb. ist nichts einzuwenden. Die von Axenberg als Hg- und Mn-Hämatinverbb. angesehenen Krystalle sind es keinesfalls. Dessen Krystalle dürften aus gleichem Grunde entstanden sein, wie die von Husson. Von Axenberg ist auch Milchs. vorgeschlagen worden, sie ist brauchbar, aber unpraktisch, da sie nur sehr kleine Blutkrystalle liefert.

Buffalini empfiehlt für den Blutnachweis Jodtinktur, da NaCl-Krystalle störend wirken sollen. Vf. hat bei Gebrauch einer 0,2%ig. NaCl-Lsg. das niemals beobachtet. Die freien Halogene scheinen sich mit dem Blutfarbstoff nicht zu verbinden, ihn vielmehr zu zerstören, Jod allerdings am wenigsten. Die Methode von Buffalini ist deshalb zu verwerfen. (Wird fortgesetzt). (Österr. Chemiker-Ztg. **2**. 305—8. 1/6. Lausanne.) Woy.

R. W. Gerland, *Über den Gebrauch von Hyposulfiten zur Titration, namentlich bei Bestimmung von Sauerstoff in Wasser und Abwässern.* (Vergl. J. Soc. Chem. Ind. **15**. 15; C. **96**. I. 726.) Mit Hilfe von Leuchtgas, dessen Sauerstoff in einem mit Kupferspänen beschickten Eisenrohr durch Glühen entfernt wird, arbeitet Vf. mit sauerstofffreien App., die genau beschrieben werden. (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 340—42. 29/4. [7/4.] Manchester.) Woy

Berthelot, *Über die Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen.* Die von Filiti (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 340; C. **99**. I. 1048) beschriebene Methode ist mit der in Gemeinschaft mit André u. Matignon vom Vf. angegebenen, allgemeinen Methode (vgl. Ann. Chim. Phys. [6] **22**. 173) vollständig identisch. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 513. 20/5.) Hesse.

G. Scarlata, *Bestimmung des Schwefels und des Kupfersulfats in den antiphylloxerischen Mischungen.* Vf. will den Schwefel durch Oxydation und Bestimmung der resultierenden Schwefels., das Kupfersulfat durch Zerlegung mit H_2S und Bestimmung der in Freiheit gesetzten H_2SO_4 bestimmen. (Mon. scient. [4] **13**. I. 409.) Muhlert.

C. Meineke, *Über die Bestimmung der Schwefelsäure, mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung des Schwefels in Eisenerzen und Eisenhüttenprodukten.* Bei Abscheidung der Schwefels. durch $BaCl_2$ aus eisenreichen Lsgg. fällt ein Teil des S als Eisensulfat, das beim Glühen Schwefels. abgiebt und somit in doppelter Weise zu wenig Schwefels. finden läßt. Der Fehler kann beseitigt werden, indem man den ersten Barytnd. einige Stunden mit konz. HCl auf dem Wasserbade digeriert, die S. vertreibt und nochmals 100—150 ccm einer h. 1%ig. $BaCl_2$-Lsg. zugiebt. Oder man macht von vornherein das Eisen unschädlich, nach Lunge durch Ausfällen mit NH_3 und Filtration, nach Küster und Thiel (Z. anorg. Ch. **19**. 97; C. **99**. I. 373) durch Fällen der Schwefels. in ammoniakal. Lsg. und nachherigem Lösen des ge

fällten Eisens durch HCl. Oder man führt das Eisen in eine komplexe Verb. mit einer organischen S. über, nach dem Vorschlage von KÜSTER und THIEL durch Ammonoxalat. Schliefslich können die Ferri- zu Ferrosalzen reduziert werden, wozu Vf. allein granuliertes Zink empfehlen kann, bei Reduktion mit Zinnchlorür wurden zu hohe Werte erhalten.

Vf. prüft die Brauchbarkeit obiger Methoden an Kiesabbränden, in denen wenig Schwefel neben sehr viel Eisen vorhanden ist. Als Normalmethode galt das Schmelzverf. mit Soda und Kaliumchlorat. 2,5 g Kiesabbrand wurden durch HCl unter Zusatz von Kaliumchlorat in Lsg. gebracht. Hierbei gaben die beiden Methoden von KÜSTER und THIEL und Vf. Reduktionsmethode mit Zink, Resultate, die mit der Normalmethode gut stimmten. Das Verf. von LUNGE gab zu wenig, was durch die grofsen Eisenniederschläge erklärlich ist.

Zur Bestimmung des Schwefels in Roheisen diente Vf.'s Verf. (Z. anal. Chem. **10**. 280. Z. f. angew. Ch. **1888**. 376), das Eisen wird durch Kuprichlorid entfernt, der im Rückstande vollständig zurückbleibende Schwefel oxydiert. Andererseits wurden 2,5 Eisen in 30 ccm HCl, D. 1,12 und 1 g Kaliumchlorat gel., bis zur Austreibung des Chlors erhitzt, durch granuliertes Zink reduziert, filtriert und die Schwefels. gefällt. Die Resultate beider Methoden stimmen prozentisch in der dritten Dezimale, nur ein Vers. zeigte eine Differenz von 0,017 %. (Z. anal. Ch. **38**. 209—17. April [März] Wiesbaden, Institut für Chemie u. Hygiene von Prof. Dr. MEINEKE u. Gen.)

WOY.

H. Baubigny, *Trennung u. Bestimmung von geringen Mengen Brom in Gegenwart eines grofsen Überschusses von Chlor.* Infolge der in der früheren Arbeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1160; C. **99**. I. 1269) dargelegten Beobachtungen verwendet Vf. zur Eliminierung des Br genügende, aber begrenzte Mengen Cl und behandelt dann das Destillat in der früher angegebenen Weise. Zur Ausführung des Verf. wird die Salzlsg. mit ca 10 % des Gemisches des Salzes an $KMnO_4$, dann mit HCl versetzt und auf 50° erhitzt. Hierauf wird der Luftstrom eingeleitet, und wenn eine Temperatur von 98—100° erreicht ist, wird nur noch 15—20 Min. destilliert. Das gesamte Br u. das überschüssige Cl ist dann überdestilliert. Aus den Verss., welche Vf. anstellte, um die zur Zers. nötige Menge HCl zu ermitteln, ergab es sich, dafs ein Tropfen HCl von 20° Bé. (ca. $^1/_{10}$ ccm) mehr als hinreichend ist, um einige mg Bromid zu zersetzen. Das Verf. ist sehr genau. Vf. konnte mittels desselben $^1/_2$ mg Br in 10 g Kochsalz nachweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1236—39. [15/5*.].)

HESSE.

H. Baubigny, *Abtrennung u. Bestimmung von Spuren von Chlor in Gegenwart eines sehr grofsen Überschusses von Brom.* Diese Bestimmung gelingt, wenn man die zur Zers. des Bromids nach den früheren Darlegungen theoretisch notwendige Menge $KMnO_4$ zu dem Gemenge des Bromids und des Kupfersulfats in Portionen zusetzt und das in Freiheit gesetzte Br nach dem früher beschriebenen Verf. zuerst in der Kälte, dann bei 100° entfernt. Setzt man schliefslich die letzten Anteile des nötigen $KMnO_4$ zu dem nach der Entfernung der gröfsten Menge Br erhaltenen Rückstande, so kann man dann das Verf. wie gewöhnlich leiten, bis kein Br mehr entwickelt wird. Auf diesem Wege konnte Vf. in 6 g KBr, welches als rein bezeichnet war, so viel Cl nachweisen, als 0,014 g AgCl entspricht. Durch Behandeln des Rückstandes mit Chromschwefels. in der früher beschriebenen Weise wurde dieses Resultat kontrolliert. — Vf. fand kein Brom im Handel, welches vollständig rein war. Das beste enthielt 0,96 ‰ Chlorid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1326—29. [19/5*.].)

HESSE.

Armand Gautier, *Nachweis von Jod in der Luft.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 456—63. 20/5. — C. **99**. I. 915.)

HESSE.

seines C-Gehaltes verd. Die zu untersuchende Probe wird in ein gleiches Rohr übergespült und dest. W. zugegeben, bis Farbengleichheit erzielt ist. Die Anzahl der ccm durch 20, bezw. 30 oder 40 dividiert giebt den Prozentgehalt der Probe an C. Der Vergleich wird in einem EGGERTZ'schen Dunkelkästchen ausgeführt.

Vf. hat mit dem Verf. bei Tiegelgufsstahl, wie bei Derby- und Martinstahl mit 0,3—1,25 % C die besten Resultate erzielt. Die zu untersuchenden geschöpften oder frisch gegossenen Proben werden möglichst flach ausgeschmiedet, wodurch sie ohne Nachteil für die C-Bestimmung an der Luft sehr rasch erkalten. (Chem.-Ztg. **23**. 476—78. 7/6. Poldihütte in Kladno.) WOY.

R. Riechelmann, *Zur Bestimmung des Ferrocyans in gebrauchten Gasreinigungsmassen.* Nach Vf.'s Vers. giebt das von DONATH und MARGOSCHES (Z. f. angew. Ch. **1899**. 345; C. **99**. I. 1048) veröffentlichte Verf. gegen die Methode KNUBLAUCH sehr erhebliche Differenzen (17 % gegen 12,3 %). Das beruht darauf, dafs bei letzterer nur die thatsächlich als Ferrocyan vorhandenen Verbb. bestimmt werden, während nach DONATH und MARGOSCHES das gesamte, in die alkalische Lsg. übergehende Eisen auf Ferrocyan umgerechnet wird. Schon KNUBLAUCH hat aber nachdrücklich darauf hingewiesen, dafs aus der gebrauchten Gasreinigungsmasse neben Eisen als Doppelcyanür noch Eisen in alkal. Lsg. übergeht, das durch die gebräuchlichen Reagenzien nicht ohne weiteres als Eisen nachweisbar ist, sondern erst nach Oxydation der organischen Substanz. (Z. öffentl. Ch. **5**. 188—90. 30/5. [10/5.] Öff. chem. Lab. von Dr. A. FORSTER in Plauen i. V.) WOY.

Victor Lenher u. J. S. C. Wells., *Prüfungen auf Borsäure.* Verff. haben die Borsäureflammenprobe in folgender Weise modifiziert: Sie erhitzten in einem Reagensrohr, dessen Kork ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen trägt, 1 ccm der zu untersuchenden Lsg. mit 2 ccm H_2SO_4 (D. 1,84) und 10 ccm A. zum Sieden und zündeten die durch das Glasrohr entweichenden Dämpfe an. Die Empfindlichkeitsgrenze der Probe liegt bei 0,001 B_2O_3 pro ccm. Barium- u. Kupfersalze stören die Rk. nicht. Die Verff. vergleichen dann die verschiedenen zum Nachweis der Bors. dienenden Methoden in bezug auf ihre Empfindlichkeit. Am unempfindlichsten ist die alte Flammenprobe, deren Grenze bei 0,01 B_2O_3 bereits erreicht ist am empfindlichsten die Curcumapapierrk., die bei 0,0001 B_2O_3 noch deutlich erkennbar ist, aber zu ihrer Ausführung grofse Aufmerksamkeit erfordert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 417—20. Mai.) DÜSTERBEHN.

A. E. Shuttleworth und **B. Tollens,** *Methode und Apparat zur Veraschung pflanzlicher und tierischer Stoffe.* Bei der Veraschung organischer Substanzen kann bei zu starker Hitze Sinterung oder Schmelzung der Asche vorkommen. Derartige Aschen werden durch Salzs. nicht immer völlig aufgeschlossen. Folglich können dieselben zu hohe und schwankende Prozente an Kiesels. geben. Rohe Kiesels., die in der üblichen Weise aus gesinterter oder geschm. Asche gewonnen wird, kann Basen in chemischer Verb., wahrscheinlich als Doppelsilikate, enthalten. Essigsaure Kalklsg. verhindert, wenn sie dem zu veraschenden Material hinzugefügt wird, Sinterung oder Schmelzung, selbst wenn das Material bei starker Hitze eingeäschert wird; der beim Glühen entstehende Kalk erleichtert u. beschleunigt die Veraschung, weil er die Asche schwerer schmelzbar macht. Bei der gewöhnlichen Methode der Aschenbereitung verflüchtigen sich mehr oder weniger die Chloride. Die bei der gewöhnlichen Methode der Veraschung aufzuwendende Zeit ist unnötig lang und ermüdend. Vff. haben deshalb einen App. aus Platin konstruiert, dessen Einrichtung und Arbeitsweise eingehend beschrieben u. durch Verss. erläutert werden. In demselben kann unter Zusatz von essigs. Kalklsg. eine Substanz in weniger als 4 Stdn. ohne Schmelzung und Verflüchtigung verascht werden. In dem App. selbst wägt

man die erhaltene Asche u. vermeidet auf diese Weise Gewichtsveränderungen durch die Feuchtigkeit der Luft. Die noch vorhandene Kohlens. kann in dem App. selbst bestimmt werden. (J. f. Landw. **47**. 173—200. Göttingen. Agrikulturchem. Lab. der Univ.) HAEFCKE.

G. Wyrouboff u. **A. Verneuil**, *Über die quantitative Trennung des Cers.* Auf Grund ihrer früheren Arbb. über die leichte Polymerisation der seltenen Erden und der Fähigkeit derselben unter einander sehr beständige Verbb. zu bilden, haben Vff. folgendes Verf. zur quantitativen Trennung des Cers ausgearbeitet: Bei einem Gehalt von mehr als 50 % Ce_2O_4 löst sich das Gemisch der seltenen Erden erst in HNO_3, wenn H_2O_2 in kleinen Anteilen zu der HNO_3 gesetzt wird. Die konz. Nitratlsg. wird dann mit NH_3 u. H_2O_2 gefällt, auf dem Wasserbade eingedampft u. bis zum Beginn der Verflüchtigung des $(NH_4)NO_3$ auf freier Flamme erhitzt. Dann wird in HNO_3 aufgel. und bis zur Sirupkonsistenz eingedampft aber nicht bis zum Aufhören der Entw. der sauren Dämpfe. Dann wird in W. gel. (150 ccm auf 0,5 g Oxyd), gekocht, 1 ccm einer 5 %igen $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. zugefügt, der Nd. filtriert, gewaschen u. calciniert, bis er weifs geworden ist. Erst bei 1500° giebt der Nd. die gesamte H_2SO_4 ab. Der Nd. enthält ca. 90 % des Gesamtcers. Das h. Filtrat wird mit 0,05 g Ammoniumpersulfat u. 1 ccm einer 50 %igen Natriumacetatlsg. gekocht, bis die Fl. klar wird, der Nd. filtriert, gewaschen und bei hoher Temperatur calciniert. Man erhält dann den Rest des Cers in Form eines lachsfarbenen Nd., da er einige Prozente seines Gemisches an anderen Erden enthält. — Sind weniger als 50 % Cer in dem Gemisch der Oxyde enthalten, so ist das Verf. einfacher. Man behandelt die Oxyde mit h. HNO_3, verdampft bis zur Sirupkonsistenz und verfährt wie oben beschrieben ist. — Ist sehr wenig Cer (10—15 %) vorhanden, was an der leichten Löslichkeit in HNO_3 erkannt wird, so kann man die salpetersaure Lsg. unter Umgehung des ersten Teils des obigen Verf. direkt mit Persulfat und Na-Acetat behandeln. Aus den mitgeteilten Analysen geht hervor, dafs die quantitative Best. des Cers mit einer Genauigkeit von 1 % erreicht wird. Bei geringerem Cergehalt mufs man mit mehreren Grammen der Oxyde operieren, den erhaltenen Nd. wieder auflösen u. nach obigem Verf. nochmals behandeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 331—34. [29/5*.].) HESSE.

W. Feit, *Die mafsanalytische Bestimmung des Quecksilbers durch arsenige Säure in alkalischer Lösung.* Vf. hat die von C. REICHARD (Z. anal. Ch. **37**. 748; C. **99**. I. 231) gegebene Methode bereits Z. anal. Ch. **28**. 314 publiziert. (Z. anal. Ch. **38**. 242. April.) WOY.

Otto Gras u. **Wilh. Gintl jun.**, *Über die allgemeine Anwendbarkeit der Kjeldahlschen Methode der Zerstörung organischer Substanzen für den Nachweis von Metallen in organischen Stoffen.* Unter Bezugnahme auf das Referat von HALENKE (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **2**. 128; C. **99**. I. 551) teilen Vff. mit, dafs sie, namentlich bei Unters. von Teerfarben, mit bestem Erfolge in ganz ähnlicher Weise verfahren. Sie kochen 10 g oder mehr Substanz mit 60—80 ccm konz. Schwefels., die einen Zusatz von 10 % Kaliumsulfat erhält, 6—8 Stunden, erhitzen zum Schlufs unter Zugabe von etwas Kalinitrat und erwärmen dann die gut verd. klare Lsg. auf dem Wasserbade. Die so erhaltene Fl. wird dann auf Metalle untersucht. (Österr. Chemiker-Ztg. **2**. 308—9. 1/1. Chem. anal. Inst. der k. k. d. techn. Hochschule zu Prag.) WOY.

F. Goldmann, *Identitätsreaktionen für Salophen und Heroin.* Die Blaufärbung, welche beim Kochen des Salophens mit verd. (2 %iger) Natronlauge auftritt, ist durch den Luftsauerstoff bedingt. — Bezüglich des Heroins wird bemerkt, dafs durch Substituierung des Wasserstoffes im Phenol- u. Alkoholhydroxyl durch gewisse Gruppen pharmakologisch verschiedene Körper entstehen, und dafs dadurch die narkotische

Wirkung des Morphins herabgesetzt wird. Alle bis jetzt bekannten chemischen Rkk. ermöglichen zwar den Diessigsäureester des Morphins, das Heroin, vom Morphin oder Codeïn zu unterscheiden, nicht aber von den beiden ihm verwandten Körpern durch eine Rk. allein. Eine dem Heroin allein zukommende Rk. beruht auf Abspaltung der Essigs. durch Kochen mit verd. Schwefels. und Nachweis derselben durch den Essigestergeruch. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **9**. 112—13. [6/4.*] Dtsch. Pharm. Ges.)

PROSKAUER.

E. Merck, *Kritische Bemerkungen zu den neuerdings vorgeschlagenen Methoden der Cocaïnprüfung.* Um im salzs. Cocaïn die Anwesenheit von gegen Permanganat beständigen Nebenalkaloiden festzustellen, hat SCHÄFFER neuerdings (Chemist and Druggist **99**. 15/4.) eine Probe beschrieben, welche sich auf die gröfsere Löslichkeit des Cocaïnchromats in angesäuertem W. (1/500) gegenüber den anderen hier in Betracht kommenden Alkaloidchromaten, die sich unter gleichen Bedingungen erst 1/5000 lösen sollen, gründet (eine bei 15° darg. Lsg. von 0,05 g salzs. Cocaïn in 20 ccm W. soll, wenn rein, mit 5 ccm einer 3%ig. Chromsäurelsg. und 5 ccm einer 10%ig. HCl versetzt keine Trübung geben). Da jedoch die Konzentration der angewandten HCl auf diese Rk. einen verschiedenen Einflufs hat (ein Muster Cocaïn z. B., welches mit 10%ig. HCl die Probe aushielt, trübte sich bei Anwendung von 12½%ig. HCl) u. auch das Alter der Chromsäurelsg. von Bedeutung ist (frich bereiten!), so erscheint dem Vf. der Wert der Probe nicht verständlich.

Das beste Kriterium für die Abwesenheit permanganatbeständiger Nebenalkaloide im Cocaïn bleibt nach Vf.'s Ansicht, trotz der Einwendungen von GÜNTHER (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **9**. 38; C. **99**. I. 848), die MAC LAGAN'sche Probe. GÜNTHER behauptet, dafs die in obiger Probe mit NH_3 entstehende krystallinische Fällung durch ein in W. wl. Cocaïnhomologes (Methylcocaïn) eingeleitet werde, u. dafs ferner reines salzs. Cocaïn wegen der Löslichkeit der freien Base in W. (1/704) die MAC LAGAN'sche Probe gar nicht geben könne, weil die in der Probe vorgeschriebenen Verhältnisse mit einer Cocaïnlöslichkeit von 1/1100 zu rechnen hätten. Beides ist nicht zutreffend. Die Versuche des Vf. ergeben, dafs in dem von ihm in den Handel gebrachten Cocaïn hydrochlor. ein fremdes Alkaloid die Veranlassung für das Eintreten der MAC LAGAN'schen Fällung nicht sein kann. Die scheinbare Löslichkeit der Cocaïnbase in W. ist ca. 1/1340 bei 24°; da jedoch beim Lösen ein Teil der Base in Benzoylecgonin übergeht, so ist die wahre Löslichkeit noch geringer, und zwar wurde im Mittel 1/2590 gefunden. (Pharm. Ztg. **44**. 367. 27/5.) v. SODEN.

V. Arnold, *Eine neue Reaktion zum Nachweis der Acetessigsäure im Harn.* 1 g p-Amidoacetophenon wird in 80—100 ccm dest. W. unter Zusatz von konz. Salzs. gel.; ferner bereitet man eine 1%ige Natriumnitritlsg. Bei der Ausführung der Prüfung mischt man 2 Tle. der ersteren Lsg. mit 1 Tl. der letzteren, fügt zur Mischung die gleiche Menge des zu untersuchenden Harns und 2—3 Tropfen konz. Salmiakgeist. Es entsteht bei allen Harnen eine mehr oder weniger intensive braunrote Färbung (nur bei sehr grofsem Gehalt an Acetessigs. scheidet sich eine rotbraune Substanz ab). Wird die rotbraune Lsg. mit einem starken Überschufs von konz. Salzs. (auf 1 ccm ca. 10—12 ccm S.) versetzt, so färbt sich der Harn bei Ggw. von Acetessigs. purpurviolett, bei Abwesenheit derselben wird die Fl. gelb. Der oben erwähnte rotbraune Nd. ist die Muttersubstanz des violetten Farbstoffes, der auf Zusatz von HCl in Acetessigs. enthaltenden Harnen sich bildet. — Stark gefärbte Harne entfärbt man vorher durch Tierkohle. Mit der EHRLICH'schen Rk. ist die vom Vf. angegebene nicht identisch, ebenso nicht mit der zum *Nachweis der bilirubinhaltigen Flüssigkeiten* verwendeten Diazork.

Hierzu verfährt Vf. wie folgt: Zu einer 1%ig. Salzsäurelsg. setzt man Sulfanils. im Überschufs; zu 4 ccm dieser Lsg., mit 0,5—1 ccm einer 5%igen Natriumnitritlsg.

versetzt und mit dest. W. zehnfach verd., werden $^1/_8$—1 Vol. des zu untersuchenden Harnes hinzugefügt. Ist Gallenfarbstoff vorhanden, so wird das Gemisch orangerot und auf Zusatz einiger Tropfen konz. Salzs. violett.

Traubenzucker reagiert auf das vom Vf. für Acetessigs. vorgeschlagene Reagens gar nicht, ebensowenig Aceton und β-Oxybutters., so daſs Vf. die Rk. als nur für Acetessigs. charakteristisch annimmt. Sie läſst sich bei Ggw. von Salicyls. und anderen Antipyreticis ebenfalls ausführen, ohne das Resultat in Frage zu stellen. Die p-Diazobenzolsulfos. stellt keinen Ersatz für das p-Amidoacetophenon vor. Der Äthylester der Acetessigs. reagiert zwar ebenso gut mit der Diazobensolsulfos. wie mit Diazoacetophenon; die freie S. jedoch, resp. ihre Salze, reagieren entschieden schwächer mit ersterer. Daher hält Vf. die Diazobenzolsulfos. zum Nachwais der Acetessigs. im Harne nicht für geeignet. (Wien. klin. Wchschr. **12**. 541—44. Lemberg.) PROSKAUER.

Dioscoride Vitali, *Über den Nachweis von Urochloralsäure im Urin nach dem Gebrauch von Chloralhydrat und besonders in Vergiftungsfällen.* Nach den Arbeiten von MERING und MUSCULUS (Bull. Soc. Chim. Paris [2] **24**. 486) verwandelt sich Chloralhydrat im Organismus durch Einw. von Glucorons., entstanden aus Glucose, auf den durch Reduktion des Chloralhydrats gebildeten Trichloräthylalkohol in Urochlorals., $C_8H_{11}Cl_3O_7$, wahrscheinlich nach folgendem Schema:

$$\underbrace{COOH\cdot CHOH\cdot \overset{\frown O \frown}{CH(CHOH)_2\cdot CHOH}}_{\text{Glucorons.}} + \underbrace{CCl_3\cdot CH_2OH}_{\text{Trichloräthylalkohol.}} =$$

$$\underbrace{COOH\cdot CHOH\cdot \overset{\frown O \frown}{CH(CHOH)_2\cdot CHO}\cdot CCl_3\cdot CH_2}_{\text{Trichloräthylglucorons. (Urochlorals.)}} + H_2O.$$

Als Glucorons. spaltet sich die Urochlorals. beim Erhitzen mit verd. SS. in ihre Komponenten, darauf gründet Vf. folgendes Verf. zu ihrem Nachweis im Urin:

Zunächst wird der Harn durch Eindampfen auf die Hälfte seines Volums konzentriert, mit einem geringen Überschuſs von neutralem Bleiacetat und sodann mit NH_3 bis zur schwach alkal. Rk. versetzt. Darauf wird der abfiltrierte Nd., das Bleisalz der Urochlorals., nach wiederholtem Waschen mit W., mittels verd. H_2SO_4 zers., ein wenig erwärmt, und das Filtrat, die freie Urochlorals., nach Zusatz von verd. H_2SO_4 und überschüssigem Zinkpulver etwa eine halbe Stunde am Rückfluſskühler gekocht und sodann einige Stunden sich selbst überlassen. Dabei wird der Trichloräthylalkohol zum Äthylalkohol reduziert, man entfernt darauf das überschüssige Zn mittels Na_2CO_3, filtriert, destilliert, zuletzt über Kalk, und weist im Destillat die Ggw. von Äthylalkohol nach: a. durch Geruch, Geschmack; b. durch seine Brennbarkeit; c. durch seine Umwandlung in Jodoform mittels Jod und KOH; d. durch Überführung in Acetaldehyd, erkennbar an Geruch u. der Rk. von RIMINI; e. durch die Rk. von VITALI, B. von Molybdänxanthat. (Man versetzt mit wenig CS_2, KOH, Ammoniummolybdat und überschüssiger verd. H_2SO_4, worauf Rotfärbung eintritt.)

Zum Schluſs macht Vf. darauf aufmerksam, daſs der Nachweis der Urochlorals., resp. des Chloralhydrats im Urin nach dieser Methode sich nicht auf die Bestimmung der Glucorons. oder der bei der Reduktion des Trichloräthylalkohols entstehenden HCl ausdehnen läſst. (Boll. Chim. Farm. **38**. 377—80. Juni. [Mai.] Königl. chem.-pharmazeut. u. toxikologisches Inst. Univ. Bologna.) ROTH.

Alph. van Engelen, *Zur Becchi'schen Probe.* Die BECCHI'sche Probe, die zunächst nur für den *Nachweis von Cottonöl in Olivenöl* ausgearbeitet worden ist, wird jetzt auch zum Nachweis von Cottonöl in Schmalz, Margarine und Butter benutzt. Das Reagens wird in der verschiedensten Weise hergestellt, teils als konz. alkohol.

Lsg. von Silbernitrat, teils unter Zusatz von Ä., mit oder ohne Ausäuern mit Salpeters. MILLIEAU benutzt zur Prüfung die abgeschiedenen Fettss. Auch für dieses Verf. sind zwei Variationen im Gebrauch, indem einmal die abgeschiedenen Fettss. mit h. W. bis zum Ausbleiben einer s. Rk. auf Lackmuspapier gewaschen werden, oder nur mit kaltem W.

Vf. wollte feststellen, ob bei Fütterung von Kühen mit Baumwollsaatmehl Cottonöl in der Butter nachweisbar ist. Er benutzte vergleichsweise einmals als Reagens eine Lsg. von 1 g Silbernitrat in möglichst wenig W., die dann mit 200 ccm abs. A. versetzt wurde, oder eine Lsg. von 1 g Silbernitrat, 250 ccm 98%ig. A., 40 ccm Ä. und 0,2 ccm Salpeters. Das zu prüfende Fett wurde in dem gleichen Vol. Amylalkohol gel., 1 ccm des Reagens zugegeben und 15 Minuten im sd. Wasserbade erhitzt. Mit dem ersten Reagens gab die fragliche Butter eine Färbung wie ein Kaffee- und Milchgemisch, mit dem zweiten Reagens dagegen eine citronengelbe Färbung. Die gleiche Färbung gab eine reine Handelsbutter. Ein frisches Cottonöl gab mit 1 ein Schokoladenbraun, mit 2 ein Hellbraun. Ein 5 Jahre altes Cottonöl gab mit 1 ein gelbliches Braun, mit 2 ein Strohgelb. Olivenöl gab mit beiden ein Strohgelb, Arachis- und Sesamöl mit beiden ein ganz schwaches Rosa. Darauf prüfte Vf. nach MILLIEAU, indem er die abgeschiedenen Fettss. teils nur mit k. W., teils mit h. W. in der angegebenen Weise auswusch. Die Fettss. wurden in ihrem vierfachen Gew. 92%ig. A. gel., 1 ccm einer 30%ig. Silberlsg. zugegeben und auf $^1/_3$ des Vol. eingedampft. Im ersten Falle wurde eine Färbung nicht erreicht, im zweiten Falle zeigte sich eine aschgraue Färbung mit zahlreichen schwarzen Flocken, während Cottonöl hierbei schwarzbraun wurde. Hiernach scheint die Ggw. freier Minerals., wie sie bei dem nur k. Auswaschen unvermeidlich sein dürfte, die Rk. zu verhindern. Vf. entscheidet die Frage auf Grund seiner Farbenrkk. nicht. Die fraglichen Butterproben, die nach längerer Fütterung mit Baumwollsaatmehl erhalten worden waren, hatten Hehnerzahl 89—90, Reichertzahl 22—24, kritische Lösungstemperatur in A. nach CRISMER 59—63 und Refraktion nach AMAGAT bei 20—22°. (Rev. intern. falsific. **12.** 90—91. Mai—Juni.) WOY.

C. Istrati, *Neue Reaktionen zum Nachweis von Aldehyden in Alkoholen.* Die Methode von BARBE und JANVIER (Ann. Chim. anal. appl. **1.** 325) kann dadurch verschärft werden, dafs man genau 2 ccm des zu prüfenden A. mit 0,2 ccm einer mit dem Reagens gesättigten alkohol. Lsg. vermischt und unter Neigung des Reagensglases vorsichtig mit genau 1 ccm Schwefels. überschichtet. Man beobachtet die Färbungen gleich nach der Berührung, ferner in je halbstündiger Pause, indem man weiterhin die Fll. etwas schwenkt, dann vollständig durcheinanderschüttelt, schliefslich 10 ccm W. zugiebt. Nach 24 Stunden zeigt sich auch ein entstandener Nd. deutlich. Nicht haltbare Reagenzien müssten kurz vor der Prüfung neu gelöst werden.

Vf. prüft 1. Methanal, 2. Äthanal, 3. Valeral, 4. Acroleïn, 5. Furfurol, 6. Benzaldehyd, 7. Methylal, 8. Acetal. Pyrogallol giebt mit 2: Rotgelb, 3: Orangerot, 4: Braunrot, 5: Braungelb in schwarz übergehend, 6: Rotbraun, 7: Karminrot, 8: Orangegelb. β-Naphtol giebt mit 1: Orangegelb, grünfluoreszierend, mit W. einen roten Nd., 2: gelb, 3: gelb, 4: Goldgelb, 5: Karminrot, 6: Karmoisinrot, 7: Orangerot. α-Naphtol giebt mit 2: Rotgelb, 3: Orangerot, 5: ein nahezu schwarzes Rot, im unteren grün, 8: Orangegelb. Phenylhydrazin giebt mit 1: helles Braungrün, 5: sehr charakteristisches Grün, 6: Braunrot. Hydrochinon giebt mit 1: Rotgelb, 2: Gelb, 3: Goldgelb. Guajacol giebt mit 2: Gelbrosa, 4: Rötlich, 7: Violettrot. Orcin giebt mit 2: Braungelb, 5: Braungelb. Vanillin giebt mit 2: Dunkelgrün, mit W. einen graublauen Nd., 6: Rotbraun in Grün übergehend, 8: Schwarzgrün, mit W. blauen Nd. Morphin giebt mit 1: Violett, mit 7:

Heliotrop; Codeïn mit 1: Gelbviolett, 4: Grün, 5: Braungelb; Thymol mit 6: Orangegelb. β-Orthonaphtols. giebt mit 3: Gelb, 4: Goldgelb, 5: Gelbbraun ins Schwarze gehend; Resorcin mit 6: Gelb; Protogalluss. mit 1: grünliches Gelb, mit W. verschwindend, mit 7: grünliches Gelb. Phenol giebt mit 5: Gelb. Phloroglucin mit 5: Rotbraun ins Schwarze gehend; Galluss. mit 1: Grüngelb; Campher mit 1: Goldgelb; Brucin mit 6: je nach der Verd. Rosa, Braun oder Violett. (Rev. intern. falsific. **12**. 91—92. Mai—Juni.) Woy.

Franz Musset, *Zum Nachweis von Mutterkorn im Mehl.* Vf. wendet sich gegen die in einem Gutachten von Möller geäufserte Ansicht, ein Getreide mit 3 % Mutterkorn könne noch zur Vermahlung zugelassen werden, da es ein Mehl mit 1% Mutterkorn liefere. Diese Grenze des Gestatteten ist viel zu hoch. Es ist zu unterscheiden, ob das Mutterkorn frisch oder alt ist, da letzteres bedeutend an Giftigkeit verloren hat. Der mikroskopische Nachweis kann diesen Unterschied nicht beachten. Die chemische Methode, die sich auf die Farbenrk. des Sclererythrins stützt, giebt auch ein falsches Bild, da gerade der Farbstoff im Mutterkorn am längsten unverändert erhalten bleibt.

Vf. giebt folgende Verff.: Für die mikroskopische Vorprüfung werden 60 ccm eines Gemisches von Chlf. und abs. A. (etwa 10 : 1) bei Zimmertemperatur auf D. 1,435 gestellt, hiermit 5 g Mehl geschüttelt und das obenauf Schwimmende in Xylol mikroskopiert. Zur quantitativen Bestimmung des Mutterkorns dient die Ermittelung des Cornutingehaltes, der im Verhältnis von 0,2 : 100 auf vollwertiges Mutterkorn umgerechnet wird.

Eine 200 g trockenem Mehl entsprechende Menge wird unter einer Glasglocke 2 Stunden einer NH_3-Atmosphäre ausgesetzt, dann schnell in eine Flasche gebracht, mit 200 ccm Ä. geschüttelt und einige Stunden stehen gelassen, dann perkoliert, bis 450 ccm Perkolat erhalten sind. Die ätherischen Perkolate schüttelt man zweimal mit 30 ccm 0,5%iger HCl aus, die vereinigten s. Lsgg. werden ammoniakalisch gemacht, mit Ä. ausgeschüttelt, das gesamte Verf. wiederholt, schliefslich die alkal. von Ä. befreite wss. Lsg. mit Kaliumquecksilberjodid geprüft. Eine eintretende Fällung wird mit der in bekannten Lsgg. von Cornutin verglichen. (Pharm. Centr.-H. **40**. 353—55. 8/6. Emmerichenhain.) Woy.

R. Kobert, *Zum Nachweis des Morphins und seiner Derivate.* Die von Vf.'s Schüler Marquis (C. **97**. I. 249) als Reagens auf Morphin angegebene Formalinschwefels. wird bereitet, indem man kurz vor der Benutzung 2—3 Tropfen Formaldehydum solutum mit 3 ccm konz. Schwefels. mischt. Das Reagens wird auf einem Uhrgläschen oder in einer kleinen Porzellanschale mit der eingedunsteten oder pulvrigen Substanz versetzt.

Morphin wird mit dem Reagens im ersten Augenblick pupurrot, dann violett, dann blauviolett, dann fast rein blau. Bringt man die blaue Lsg. in ein kleines Reagensglas, so dafs die Luft nur geringen Zutritt hat, so hält sich der blaue Farbenton lange Zeit. Vor dem Spektroskop zeigt die blaue Lsg. ein auswählendes Absorptionsspektrum, indem nur Orange u. Gelb ausgelöscht werden. Bisher hatte für Morphin Brasch (C. **91**. I. 1091) nur bei der Froehde'schen Rk. ein sehr rasch verschwindendes auswählendes Absorptionsspektrum gefunden. Das mit Formalinschwefels. hält sich viele Stunden unverändert. *Dionin* wird beim Zusatz des Reagens sehr rasch tiefblau und hält sich im engen Reagensglas viele Stunden so. Vor dem Spektralapp. sieht man Orange u. Gelb verdunkelt, aber nicht so intensiv wie bei Morphin. *Codeïn* als freie Base oder Phosphat färbt sich erst rötlich violett, dann blauviolett und hält sich so lange. Es löscht Orange u. Gelb. *Heroin* als freie Base färbt sich erst rotviolett, dann rasch blauviolett, es löscht Orange und Gelb scharfrandig begrenzt aus. *Peronin* färbt sich rotviolett und bleibt so viele Stunden. Diese Lsg.

löscht von den Farben des Sprektrums vom Gelb ab nach rechts alles aus. Verd. man mit konz. Schwefels., so sieht man, daſs Gelb, Grün, Indigo u. Violett gleichmäſsig von der Verdunkelung betroffen werden. Hier ist also kein eigentliches Absorptionsband vorhanden. *Methylphenmorpholin* als freie Base, wie als HCl-Salz wird intensiv rot gefärbt, die Färbung hält sich im Reagensgläschen viele Stunden. Orange wird nur verdunkelt, das ganze Gelb und Grün aber völlig ausgelöscht. (Sonderabdruck aus Apoth.-Ztg. **14**. No. 37. Rostock.) Woy.

E. Soldaini, *Über Analysen von Weinstein und Weinhefen.* Vf. bespricht zunächst das im Handel vorkommende weinsäurehaltige Rohmaterial, seine Bestandteile und etwaigen Verunreinigungen. Für die Unters. desselben kommen heute nur zwei Methoden in Betracht: a. die von Klein (Z. anal. Ch. **24**); b. die von Goldenberg-Geromont, modifiziert von Fresenius, überprüft von Schäfer (Chem.-Ztg. **22**. 255; C. **98**. I. 1040). Vf. macht genauere Angaben über die Ausführung dieser Methoden und erwähnt dann noch das von Moszczenski angegebene Verf. (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 215; C. **98**. I. 1040), doch hat sich bisher nicht erwiesen, daſs dieses das ältere Goldenberg-Geromont'sche Verf. an Genauigkeit übertrifft. (Staz. sperim. agrar. ital. **32**. 186—93. [Mai.] Brescia. Königl. Techn.-Inst.) Roth.

Alfred Smetham, *Eine Formel zur Berechnung des Glyceringehaltes in Rohglycerin.* Vf. bedient sich schon längere Zeit für Betriebsbestimmungen von Glycerin in Laugen und Rohglycerin eines ähnlichen Verf., wie es Richardson und Jaffé (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 330; C. **98**. II. 135) veröffentlicht haben. Er berechnet das Glycerin nach der Formel:

$$\frac{(G - 1{,}000) - (A \times 8{,}8)}{2{,}66}$$

worin G die $D^{15,5}$. auf W. = 1 u. A der prozentische Aschengehalt ist. Beide Bestimmungen müssen sehr genau gemacht werden, da Fehler von 0,1 % Asche und 0,001 der D etwa 1/3 % Glycerin ausmachen. Von 35 Verss., bei denen das berechnete Glycerin mit dem nach Hehner durch Oxydation mit Kaliumdichromat bestimmten verglichen wurde, ergaben 21 weniger als 0,5 % Differenz. Die Maximalabweichungen waren — 1,30 % und + 1,52 %.

Gegen die Berechnungsweise von Richardson und Jaffé ist einzuwenden, daſs konzentriertere Rohglycerine mehr organische Verunreinigungen enthalten, wie gehaltärmere, daher die Korrektion in umgekehrter Weise stattfinden müſste, als jene es thun. (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 331—32. 29/4. [29/3.] Liverpool.) Woy.

Alfred Smethan, *Die Jodzahl von Handelstalgen.* Die Jodzahl bleibt ein gutes Mittel für Beurteilung des Wertes von Talg zur Kerzen- und Seifenfabrikation. Vf. bestimmt sie nach der Hübl'schen Vorschrift, nimmt aber abs. A., bewahrt die Lsgg. bis zum Gebrauch getrennt auf und läſst über Nacht einwirken, da zwei Stunden, wie Hübl vorschreibt, nicht genügen, um richtige und übereinstimmende Werte zu erhalten. Von 592 in England ausgeschmolzenen Talgproben hatten 16 Jodzahlen 36—40, 41: 40—41, 476: 41—45, 49: 45—48, 7: 48—52. Der Durchschnitt aller Jodzahlen war 42,8. (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 330—31. 29/4. [29/3.] Liverpool.) Woy.

F. S. Hyde, *Methode zur Analyse kondensierter Kannenmilch.* Die D. der kondensierten Milch schwankt zwischen 1,27—1,37, je nach der Menge des zugesetzten Rohrzuckers oder je nach der relativen Menge Fett oder albuminoider Substanzen in in der zur Kondensation benutzten Milch. Aus der durch längeres Rühren homogengemachten Milch stellte Vf. eine 25 %ig. wss. Lsg. her, die er bei den einzelnen Analysen benutzte. Die Bestimmung der festen Bestandteile erfolgt durch Eindampfen der Lsg. auf dem Wasserbade und 15 Minuten langes Erhitzen des Rück-

standes im Luftbade bei 100°, die des Fettes durch Extraktion der Milch mit Ä. im Soxhletapp. unter Benutzung der ADAM'schen Scheibe. Der Milchzucker wird direkt durch FEHLING'sche Lsg. titriert. Zur Bestimmung des Rohrzuckers werden 10 g Milchlsg. mit 50 ccm W. verd., zur Invertierung des Rohrzuckers mit 5 ccm einer 10%ig. Citronensäurelsg. 10 Minuten gekocht, die Fl. nach dem Erkalten mit NaOH neutralisiert, auf 250 ccm aufgefüllt u. direkt mit FEHLING'scher Lsg. titriert. Von dem erhaltenen Wert ist der Milchzucker, in Rohrzucker umgerechnet, abzuziehen. Durch Substraktion der Werte für Fett, Milchzucker und Rohrzucker von der Summe der festen Bestandteile erhält man den Wert für Caseïn, Albumin und Salze, durch Subtraktion von Rohrzucker allein den der festen Bestandteile der Milch. Die Proteïde allein können durch eine N-Bestimmung nach KJELDAHL ermittelt werden. Die Bestimmung des Wasser- und Aschengehaltes erfolgt in üblicher Weise. Den Kondensationsgrad stellt man zweckmäſsig durch Division des Prozentgehaltes an fester Substanz der Milch durch 12½ fest, welche Zahl dem Durchschnittswert für feste Bestandteile einer normalen Kuhmilch entsprechen müſste. Eine Tabelle der Resultate von 23 Analysen (20 betreffend kondensierte Milch u. 3 Rahmkonserven ohne Rohrzucker) vervollständigt vorliegende Arbeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21.** 439—44. Mai.) DÜSTERBEHN.

Karl Dieterich, *In eigener Sache* und *Über Äther-, Anhydrid- und Esterzahlen in der Harzanalyse.* Vf. weist in seiner Erwiderung an HENRIQUES (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6.** 93; C. **99.** I. 1300) nach, daſs schon vor ihm andere Autoren für die Harzchemie den Unterschied von „Äther-" und „Esterzahlen" fallen gelassen haben, daſs ferner nach den grundlegenden Arbeiten von KREMEL der Name „Esterzahl" der ursprünglichere und richtigere ist, und daſs drittens sich ein Unterschied zwischen den bisher nach genau derselben Methode erhaltenen Äther- u. Esterzahlen im allgemeinen nicht habe konstatieren lassen. Die Umnennung von „Esterzahlen" in „Ätherzahlen" rührt von BENEDIKT her, welcher in der Abhandlung „Harze" (Realencyklopädie Bd. V.) sogar die „Ätherzahlen" als „Anhydridzahlen" zu bezeichnen vorschlägt. Auch dagegen wendet sich Vf. u. rät, in bezug auf das Kolophonium zunächst endgültig zu entscheiden, ob in diesem neben dem Anhydrid der Abietins. wirklich bestimmbare und nennenswerte Mengen von Äthern, Estern, inneren und anderen Anhydriden vorhanden sind. Erst dann werde man zwischen der Bezeichnung „Äther-, Ester-, Anhydridzahl" wählen können, oder man wird, was Vf. für wahrscheinlicher hält, einer richtig bestimmten Säurezahl den Vorzug geben. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6.** 104—6. 1/6.) ROTH.

Robert Henriques, *Über die Zusammensetzung des Kolophoniums.* Vf. teilt die vorläufigen Ergebnisse der angekündigten Verss. (s. Chem. Rev. Fett- u. Harz-

Tabelle I.

Kolophonium A (2—2,4 g)

Säurezahl	Stärke der Verseifungslauge	Dauer der kalten Verseifung	Verseifungszahl	Wiedergewonnene Säurezahl
159,0	Kleiner als n./2	16 Stunden	179,4	—
159,0	„	16 „	179,8	158,1
	n./2	16 „	180,7	158,1
	„	16 „	180,2	—
	„	40 „	183,6	158,5
	n.	16 „	183,0	—
	„	16 „	182,8	—
	„	40 „	186,7	164,9

Kolophonium B (2—2,25 g)

Säurezahl	Stärke der Verseifungslauge	Dauer der kalten Verseifung	Verseifungszahl	Wiedergewonnene Säurezahl
158,3	Kleiner als n./2	16 Stunden	178,8	—
158,7	„	16 „	180,5	152,8
158,3	n./2	16 „	189,1	152,8
	„	16 „	189,8	153,1
	„	40 „	192,0	—
	n.	16 „	189,7	—
	„	16 „	188,9	—
	„	40 „	193,9	152,0

Ind. **6.** 94; C. **99.** I. 1300) mit, bisher nur an zwei verschiedenen möglichst dunklen Kolophonium-Mustern A und B durchgeführt wurden. Es zeigte sich zunächst, daſs das Kolophonium völlig esterfrei ist. Denn beim Verseifen desselben bilden sich keine neue Mengen von SS. Wie aus der Tabelle I. ersichtlich, war die nach der Verseifung aufs neue bestimmte Säurezahl, bezogen auf die ursprünglich zur Verseifung angewandte Substanzmenge, vom Vf. als „wiedergewonnene" Säurezahl bezeichnet, ganz oder annähernd gleich der anfänglich gefundenen Säurezahl:

Weiter ergab sich, daſs auch Säureanhydride sich im Kolophonium nicht finden, wenigstens nicht in gröſseren Mengen, wie Dieterich annimmt, nach welchem das Kolophonium zum überwiegenden Teile aus Abietinsäureanhydrid bestehen soll. Vielmehr setzt es sich zusammen aus unverseifbarer Substanz u. einer Reihe relativ starker Harzss., die sich durch PAe. in l. normale SS. und in unl. SS. vom Charakter der Laktonss.

Tabelle II.

Säurezahl	Stärke der Verseifungslauge	Dauer der kalten Verseifung	Verseifungszahl	Wiedergewonnene Säurezahl
152,5	n./2	16 Stunden	195,6	144,8
151,3	„	16 „	194,6	—
151,7	„	16 „	200,8	147,6
	„	16 „	201,6	—
	n.	16 „	213,3	142,3
	„	16 „	199,9	—

zerlegen lassen. Erstere geben lediglich eine Säurezahl (164,4, neben einer ganz unbedeutenden, auf unvollkommener Trennung beruhenden Ätherzahl), letztere dagegen (vergl. die Tabelle II) neben der Säure- eine recht hohe konstante Äther-, resp. Verseifungszahl. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6.** 106—11. 1/6.) Roth.

Adolf Juckenack, *Über die flüchtigen und die unlöslichen Fettsäuren der Butter.* Vf. teilt im Anschluſs an die Unterss. von Henriques (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **5.** 169; C. **98.** II. 797), sowie von Farnsteiner (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **5.** 195; C. **98.** II. 993) die Ergebnisse eigener Verss., betreffend die Prüfung von Butter und deren Ersatzmitteln tabellarisch mit:

Nr.	Gegenstand der Unters.	Zeit der Unters.	Refraktion des Fettes	REICHERT'MEISSL'sche Zahl	Mittleres Molekulargewicht der flüchtigen Fettss.	Mittleres Molekulargewicht der nicht flüchtigen Fettss.	Bemerkungen
1.	Butterschmalz. . . .	Dez. 1897	—0,5	27,2	94,76	260,32	Rein
2.	Butterschmalz. . . .	„ „	±0	28,1	94,32	259,41	Rein
3.	Butterschmalz. . . .	„ „	—0,7	23,1	95,22	263,17	?
4.	Butterschmalz. . . .	März 1898	+0,4	17,8	94,57	266,65	Verfälscht
5.	Butterschmalz. . . .	„ „	±0	15,9	94,96	267,41	„
6.	Butterschmalz. . . .	„ „	+2,4	17,3	94,77	269,39	„
7.	Raffiniertes Rinderfett.	Jan. 1898	+5,4	—	—	283,76	Enthielt Pflanzenöle
8.	Margarine	März 1898	+3,7	—	—	284,92	Enthielt Sesamöl
9.	Oleomargarin	„ „	+2	—	—	279,16	—
10.	Doppelt raffiniertes Rinderfett.	„ „	+4,1	—	—	281,84	—
11.	Rinderfett	„ „	+3,2	—	—	284,14	—
12.	Sesamöl	„ „	—	—	—	285,13	—

(Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. **6**. 112—13. 1/6.) ROTH.

H. Timpe, *Untersuchungen über die aräometrische Fettbestimmungsmethode in der Milch.* Schon früher (Chem.-Ztg. **18**. 392; C. **94**. I. 844) hat Vf. darauf hingewiesen, dafs bei der SOXHLET'schen Methode ein Teil des Butterfettes verseift u. dadurch in A. unl. wird. Durch Parallelverss. mit reinem ausgeschmolzenen und filtrierten Butterfett weist Vf. diese Verseifung exakt nach. Die partielle Verseifung wird nicht durch die Ggw. eines besonders leicht verseifbaren Anteils bedingt, es nehmen alle Bestandteile des Milchfettes daran Teil. Die Temperatur hat für die Gröfse der Verseifung wesentlich Bedeutung, sie ist daher gemäfs SOXHLET's Angabe inne zu halten.

Weitere Verss. bestätigten, dafs das Vol. einer Ä.-Fettlsg. gleich den Vol. der einzelnen Bestandteile ist. Die D. des wss. Ä. ist bei 17,5° konstant 0,7222. Dagegen schwankt die D. des Butterfettes von 0,9506—0,9562, im Mittel ist sie 0,9540. Die Menge des nach dem Schütteln mit der Milch verbleibenden Ä. ist $Z = A - 0{,}75\ W$, worin A die Menge des angewandten wasserhaltigen Ä. u. W die zugesetzte Menge W. bedeutet. Die Menge des verseiften Fettes variiert mit den einzelnen Butterfettsorten. Vf. nennt den Grad der Verseifung den Verseifungsfaktor, er ist durchschnittlich 9,5%. Auf Milch umgerechnet beträgt der durch die Verseifung bedingte Fehler nur bis 0,06%.

Statt der früher gegebenen Formel zur Berechnung des Fettgehaltes einer Milch aus der D. des nach SOXHLET erhaltenen Ä-Fettlsg. empfiehlt Vf. eine neue, unter Berücksichtigung vorstehender Unterss. erhaltene Formel:

$$f = 1{,}4566\ Z \frac{S - 0{,}7222}{(0{,}9540 - S)\ \frac{VB}{100}}.$$

Der Wert von Z ergiebt sich wie oben. Die Formel hat den Vorteil, dafs man ein beliebiges Quantum Milch u. Ä. nehmen kann, auch Milch mit mehr als 5,5% Fett. (Chem.-Ztg. **23**. 436—37 u. 455—57. 24/5. u. 31/5.) WOY.

V. Mainsbrecq, *Die Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren in der Butter und die Ursache von Verschiedenheiten in den Untersuchungsergebnissen.* Die Best. der HEHNER'schen Zahl ist recht schwierig und liefert, wohl von demselben Analytiker ausgeführt, übereinstimmende Werte, zwischen verschiedenen Untersuchungsstellen aber meist erhebliche Unterschiede. Dieses dürfte seinen Grund darin haben, dafs einmal über die Zeitdauer der Erwärmung zur Abscheidung der Fettss., ferner über den Punkt, an welchem die Fettss. auf dem Filter genügend ausgewaschen sind, eine Einigung nicht besteht.

Nach Vf.'s Verss. tritt durch Verlängerung der Kochzeit zur Abscheidung der Fettss. für je $1^1/_2$ Stde. ein Verlust von etwa 0,70% ein. Ob hierbei auch ein öfteres Schütteln des Kolbens noch von Einflufs ist, wurde noch nicht bestimmt ermittelt. Die Unterschiede von 0,2% liegen innerhalb der Versuchsfehler. Die Fettss. gelten meist als ausgewaschen, wenn das Waschw. auf Lackmuspapier eine Rk. nicht mehr zeigt. Für Fettss. ist aber Lackmus viel zu unempfindlich. Vf. will an dessen Stelle Phenolphtaleïn verwendet wissen. Bei einem Vers. war das Chlor nach 400—500 ccm Waschw. völlig ausgewaschen, nach 750 ccm war auf Lackmuspapier eine Rk. nicht mehr wahrnehmbar. Die nächsten 100 ccm Waschw. verbrauchten aber mit Phenolphtaleïn als Indikator noch 0,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge. Die weiteren 700 ccm Waschw. insgesamt 2,1 ccm = 30 mg Fettss., unter zu Grundelegung des mittleren Molekulargewichtes der in Betracht kommenden Fettss. Alsdann zeigten 100 ccm Waschw. noch 0,2 ccm $^1/_{10}$ Laugeverbrauch. Somit können noch 0,6% ausgewaschen werden, wenn auf Lackmus eine Rk. nicht mehr wahrnehmbar ist. Man sollte daher einmal eine ganz bestimmte Erhitzungszeit zur Abscheidung der Fettss. vereinbaren, dann das Auswaschen der Fettss. auf dem Filter so lange fortsetzen, bis 100 ccm Waschw. mit Phenolphtaleïn als Indikator nur noch 0,2 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge verbrauchen.

DELECOEUILLERIE hat aus den Analysen von 158 Butterproben die Daten für die HEHNER'sche, die REICHERT-MEISSL'sche Zahl, für die D. bei 100° u. die Refraktion bei 40° graphisch dargestellt. Während die Linien für die ersten beiden Daten ganz gut stimmen, zeigen die beiden letzten hiervon ganz erhebliche Abweichungen, namentlich aber die Daten der Refraktion. Auch diese Analysen haben nur bedingten Wert, da sie von den verschiedensten Analytikern herrühren u. nicht nach ganz genau vereinbarten Methoden erhalten wurden. (Rev. intern. falsific. **12**. 87—90. Mai-Juni nach Bull. de l'Assoc. belge des chim.) WOY.

Maurice François, *Volumetrische Bestimmung des Anilins in Lösung.* Vf. begründet seine Methode auf die Wirkung des Broms auf Anilin, welche unter B. von Tribromanilin vor sich geht; als Indikator dient Indigosulfos., welche sich entfärbt, wenn das Anilin durch das Bromw. in die Tribromverb. völlig umgewandelt ist. Das Anilin kann frei oder als Chlorhydrat bei Überschufs von Salzs. bestimmt werden. Die Ggw. von Salmiak wirkt ebenfalls nicht störend auf das Resultat, so dafs, wenn man eine Mischung von Anilin u. NH_3 zu titrieren hat, man nur die Fl. mit Salzs. abzustumpfen braucht. Das Bromw. mufs ungefähr 5 g Brom im Liter enthalten u. die zu untersuchende Anilinprobe ungefähr 0,01 g Anilin. Man stellt das Bromw. auf arsenige S. mit Hilfe von Indigo als Indikator ein oder auf eine Lsg. von reinem, umkrystallisierten Anilinchlorhydrat (1,392 g im Liter). Die Operation wird in einer mit langem Halse versehenen Flasche ausgeführt. Man kann sich für die Bestimmung einer MOHR'schen Bürette bedienen.

Falls das Anilin mit Mineralsubstanzen gemischt ist, welche die direkte Bestimmung mit Brom nicht zulassen, soll man es durch Pottasche in Freiheit setzen und mit Wasserdämpfen überdestillieren. Das Destillat dient dann zur Bestimmung. (J. Pharm. Chim. [6] **9**. 521—24. 1/6.) PROSKAUER.

G. Bruylants und **H. Druyts**, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der*

Stärke in Hefe. Die verschiedenartigen Verff. zur Bestimmung der Stärke in Prefshefe verdienen nicht völliges Vertrauen. Das neue Verf. gründet sich auf die Trennung der Stärke von der Hefe infolge ihrer verschiedenen DD. Die Stärke wird zunächst in Jodstärke übergeführt, wodurch dreierlei erreicht wird: 1. erhöht sich die D. der Stärke, — 2. kann ihr Absetzen verfolgt werden und — 3. wird die Gärung, welche das Absetzen verzögert, verlangsamt. Man verfährt so, dafs man die Hefe, welche nach der mkr. Unters. Stärke enthält, in W. verteilt und Jodjodkaliumlsg. hinzufügt. War die Hefe mit klarer Maische hergestellt, so bringt man die mit Jod versetzte Mischung direkt in eine Eprouvette und läfst absetzen. Wenn die Hefe dagegen mit trüber Maische hergestellt war, so werden die vorhandenen Zellreste durch ein Seidensieb hindurchgegeben, worauf man die Mischung in einer grofsen Eprouvette sich selbst überläfst. Sobald der blaugefärbte Absatz von einer dünnen Hefeschicht bedeckt ist, dekantiert man und erneuert das W. Man hört mit dem Waschen auf, sobald die mkr. Unters. keine oder nur Spuren von Hefe erkennen läfst. Der Absatz wird mit Salzs., D. 1,125, so lange versetzt, bis die Fl. 2°/₀ S. enthält, dann behufs Lsg. der Stärke erhitzt und mit wenig Kaliummetasulfit versetzt. (Bull. assoc. Belge Chim. **1899**. 20; Z. ges. Brauw. **22**. 292; Ref. H. Will.)

Proskauer.

G. Meillère und **Ph. Chapelle**, *Bestimmung der Zuckerarten durch Wägen des Kupferniederschlags.* Vff. empfehlen, die Reduktion der Fehling'schen Lsg. in den Rohren einer Zentrifuge vorzunehmen, die Rohre dann in einer Salzlsg. zu erhitzen und zu zentrifugieren. Nach zweimaligem Auswaschen mit W. werden die Rohre 5 Minuten lang auf 150° erhitzt und nach dem Abkühlen gewogen. Das Resultat kann durch Reduktion des Oxyduls in dem Rohre selbst mittels H kontrolliert werden:

$$Cu_2O \times 0{,}8878 = Cu_2.$$

Einige Glassorten werden durch alkal. Fll. angegriffen. Es ist daher vorteilhaft, das Gewicht der Rohre nach der Bestimmung zu kontrollieren. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 515. 20/5.)

Hesse.

K. R. Haberland, *Die quantitative Bestimmung der Essigsäure in den essigsauren Salzen des Handels und die Trennung von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Ameisensäure.* Zur Bestimmung der Essigs. in rohem essigs. Kalk dient die Methode von R. Fresenius (Z. anal. Ch. **5**. 315 und **14**. 172). Der Verein für chemische Industrie läfst die Analyse in Mosbach wie folgt ausführen: 10 g fein zerriebenen ungetrockneten essigs. Kalkes werden in einem weithalsigen Kölbchen von 300 ccm Inhalt mit 50 ccm dest. W. und 11 ccm HCl, D. 1,124, über mäfsiger Flamme auf einem dichten Drahtnetz so weit abdestilliert, bis der Rückstand sirupös wird und sich beim Abkühlen mit einem Häutchen überzieht. Dann werden 50 ccm laues W. zugegeben und bis zur Trockne destilliert, das Destillat zu 250 ccm aufgefüllt, in 50 ccm der Gesamtsäuregehalt- mit Normallauge und Phenolphtaleïn titriert. 25 ccm werden in einem 100 ccm Kölbchen mit reiner ausgekochter Salpeters. und einem Überschufs von $^1/_{10}$ N. Silberlsg. versetzt, zur Marke gefüllt und in 50 ccm der klaren Fl. der Silberüberschufs naach Volhard zurücktitriert. Beide Methoden geben theoretisch richtige und unter sich übereinstimmende Resultate.

Die von Luck (Z. anal. Ch. **10**. 184) gegebene Trennung der oben genannten SS., die auf dem Löslichkeitsunterschied der Barytsalze in abs. A. beruht, ist zu verwerfen. Ist die Löslichkeit des essigs. Baryts = 1, so ist die des ameisens. 0,1632, des propions. 2,0798, des butters. Baryts 3,2608 statt 0,2—9—41 nach Luck. Essigs. Kalk läfst sich nicht wasserfrei darstellen, er zersetzt sich bei einer Temperatur, bei der das hygroskopische W. noch nicht völlig entwichen ist. Die Angabe Linnemann's (Liebig's Ann. **160**. 223), dafs sich Propions. am besten als basisches Bleisalz abscheiden läfst, bestätigte sich. Die Ameisens. ist von den übrigen SS. ver-

mittelst der Unlöslichkeit ihres Zinksalzes in A. zu trennen, Butters. und Essigs. lassen sich durch fraktionierte Dest. ihrer Amyläther oder durch die verschiedene Löslichkeit der Silbersalze trennen.

Der Gang der Trennung ist nunmehr folgender: Die vier SS. werden nach Zusatz von Phosphors. mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Bleioxyd eingedampft, der Rückstand in k. W. gel., aufgekocht. das basisch propions. Blei abfiltriert, im Filtrat das Blei durch Schwefels. entfernt, die Lsg. mit ZnO zur Trockne gebracht, mit abs. A. ausgezogen. Das ameisens. und schwefels. Zink des Rückstandes werden durch Dest. getrennt. Die alkohol. Lsg. des essigs. und butters. Zinks wird zur Trockne verdampft, nach Zusatz von Phosphors. destilliert, das Destillat mit frisch gefälltem Silbercarbonat gesättigt, eingedampft und das sich zuerst ausscheidende butters. Silber abfiltriert.

In einem rohen essigs. Kalk des Handels mit 59,43 % Gesamts. wurden in Prozenten dieser gefunden 2,37 % Propions., 0,18 Ameisens. und 0,40 Butters., es wären somit 2,95 % für Homologe der Essigs. in Abzug zu bringen. (Z. anal. Ch. **38**. 217—26. April [20/12. 98].) Woy.

M. Scholtz, *Die Benutzung der Alkaloidsuperjodide zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide.* (Z. anal. Ch. **38**. 226—29. April. [Januar.] Breslau. — C. **99**. I. 714.) Woy.

C. Kippenberger, *Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittels Jodlösung.* Vf. verteidigt sich gegen die Angriffe von Scholtz (siehe vorstehendes Referat). Dieser habe einen Teil der Arbeiten des Vf. nicht beachtet, ferner mit Jodlsgg. gearbeitet, die einen anderen KJ-Gehalt hatten, als Vf. vorschrieb. Vf. hält an der Brauchbarkeit seiner Methode unter den von ihm genau beschriebenen Versuchsbedingungen fest und stellt weitere Publikationen über Alkaloidbestimmungen in Aussicht. (Z. anal. Ch. **38**. 230—36. April.) Woy.

N. Rusting, *Über die Bestimmung des Hydrastins in Extractum Hydrastis fluidum.* Vf. hat von Herrn Smeets die Mitteilung erhalten, dafs es bei seiner unter Zuhilfenahme von Traganth vorzunehmenden Hydrastinbestimmung (Pharm. Centr.-H. **39**. 787; C. **98**. II. 905) nötig sei, das eingedampfte Extraktgemisch mit 5 %ig. HCl anstatt mit W. (20 g) aufzufüllen. Diese Anwendung von HCl erweist sich namentlich bei Extrakten, welche mehr wie 2 % Hydrastin enthalten, als notwendig, weil sonst zu niedrige Resultate erhalten werden. Ferner ist es nötig, die Hydrastinbestimmung in konz. Extrakten mit weniger wie 5 g Snbstanz, (wie früher vorgeschlagen), vorzunehmen. — Die verschiedenen gegen die „Traganthmethode" von Linde hervorgebrachten Einwendungen (Pharm. Centr.-H. **40**. 97; C. **99**. I. 715 werden vom Vf. in längerer Ausführung zurückgewiesen. (Pharm. Centr.-H. **40** 365—70. 15/6. [März]. Haag.) v. Soden.

F. W. Smith, *Bemerkungen über die Dynamit- und Gelatinedynamitanalyse.* 1. Dynamit: Durch fünftägiges Trocknen von 10 g Dynamit über H_2SO_4 bestimmt man den Feuchtigkeitsgehalt. Die gleiche Menge wird im Gooch-Tiegel mit Ä. erschöpft u. der Rückstand 2—3 Stdn. bei 80° getrocknet. Der Gewichtsverlust minus Feuchtigkeit ist Nitroglycerin. Besteht das Dynamit nur aus Nitroglycerin u. Kieselguhr, so wird die Extraktion mit Ä. zweckmäfsig im Becherglas vorgenommen und der Rückstand nachträglich in den Tiegel gespült. Der Tiegelinhalt wird hierauf mit k. W. erschöpft u. zum Schlufs das W. durch Aceton verdrängt. Die Differenz ist das $NaNO_3$. Durch Veraschen des Rückstandes wird der Gehalt an Holzstoff, Mehl oder Kleie ermittelt, wenn das Gewicht der Asche nicht mehr als 0,1 % des in Arbeit genommenen Dynamits beträgt, demnach keine mineralischen Bestandteile zur Absorption verwendet sind. Im anderen Fall wird die Asche mit Salzs. extrahiert

u. der Gewichtsverlust abgezogen. Der übrigbleibende Glühverlust ist alsdann Holzstoff etc., der durch die Salzsäureextraktion entstandene Verlust wird verdoppelt u. als basisches Magnesiumcarbonat berechnet, das beim Glühen bekanntlich die Hälfte an Gewicht verliert. Der nach der HCl-Extraktion verbleibende Rückstand wird unter dem Mikroskop auf Kieselguhr, Glimmer etc. geprüft. Die Analyse kann eventuell durch das Nitrometer kontrolliert werden.

2. Gelatine-Dynamit. Die Analyse derartiger Prodd. ist bedeutend schwieriger. Die Feuchtigkeitsbestimmung ist die gleiche. Durch Extraktion von etwa 15 g in einer Filtrierpapierkapsel durch Chlf. im Soxhletapp. wird die Gesamtmenge von Nitroglycerin, Schwefel u. Harz, durch eine sich daran anschliefsende Erschöpfung mit k. W. der Gehalt an $NaNO_3$ u. ein darauffolgendes Ausziehen mit Aceton die Menge der vorhandenen Schiefsbaumwolle ermittelt. Der Rückstand wird wie oben weiter analysiert. Die Chlf.-Lsg., die das Nitroglycerin, Harz und den S enthält, wird zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Eg. wieder aufgenommen, der zurückbleibende S in einem Gooch-Tiegel mit etwas A. zur Entfernung des Harzes gewaschen u. gewogen. Zur Bestimmung des Nitroglycerins wird ein aliquoter Teil (1,2 g) der Substanz in einem Becherglas mit Ä. erschöpft, die äth. Lsg. in der Kälte der freiwilligen Verdunstung überlassen u. der Rückstand nach 12 Stdn. mit Essigs. in ein Nitrometer gespült und dort zers. Bei dem Verdunsten des Ä. tritt immer ein kleiner Verlust an Nitroglycerin ein, so dafs die Bestimmungen etwa um 1 % zu niedrig ausfallen. Das Harz wird durch Differenz bestimmt. Die empfohlene Untersuchungsmethode genügt für die meisten Handelsprodd., andererseits trifft man aber auch Sprengmischungen von solch zweifelhafter Zus., dafs deren Analyse äufserst schwer, wenn nicht ganz unmöglich ist. — Vf. bezweckt, durch seine Mitteilungen eine Diskussion hervorzurufen, die hoffentlich zu einheitlichen Untersuchungsmethoden auf diesem Gebiet führe. Im Anschlufs hieran giebt Vf. eine Anleitung zur Benutzung des Nitrometers u. zur Wertbestimmung von Chilesalpeter. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 425—31. Mai. [Januar.] Pinole, Conta-Costa Co., The California Powder Works.) DÜSTERBEHN.

W. Fahrion, *Zur Analyse des Leims und des Leders.* Vf. weist daraufhin, dafs nach dem Gange der Fabrikation zu schliefsen, neben Fett, das in Ä. und PAe. ll. ist, auch oxydierte Fettss. vorhanden sein müssen, die in PAe. unl., in Ä. nur zwl. sind. Nach dem Verf. von KISSLING (Chem.-Ztg. **20**. 698) bleibt letzterer Teil des Fettes unberücksichtigt. Alkoh. NaOH ist ein bequemes Mittel, um Eiweifskörper und leimgebende Substanz in Lsg. zu bringen. 10 g zerkleinerter Leim werden mit 40 ccm 8%ig. alkoh. NaOH auf dem Wasserbade erwärmt, bis der A. verjagt ist, h. W. zugegeben, mit HCl anges., 1/2 Stunde bis nahe zum Sieden erhitzt, mit Ä. ausgeschüttelt. Ein Tischlerleim mit 0,21, ein Hautleim mit 0,13% Fett nach KISSLING hatten nach diesem Verf. 0,51 und 0,40% Fett, aber auch diese Werte dürften noch zu niedrig sein. Ebenso benutzt Verf. alkoh. NaOH, um in Leder gebundenes Fett neben nicht gebundenem, durch Ä. sofort ausziehbarem Fett zu bestimmen. In einem Sohlleder fand er 0,38% gebundenes neben 0,52% freiem, in einem Kalbleder ebenso 1,04 und 27,68% Fett. (Chem.-Ztg. **23**. 452—53. 31/5.) WOY.

Bibliographie.

Arndt, K., Tension und Molekulardispersion organischer Verbindungen. Basel 1897. 8. 128 SS. Mark 4.

Cillis, E. de, La densità dei mosti, dei vini e degli spiriti ed i problemi, che ne dipendono, ad uso degli enochimici e distillatori. Milano 1899. 12. 246 SS. con 46 tavole. Mark 1,80.

Erdmann, H., Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate. Ein Leitfaden für den praktischen Unterricht in der anorganischen Chemie. 2. Auflage. Frankfurt a. M. 1899. 8. Mark 2,50.

Harz, K. E., Lehrbuch der anorganischen Chemie und Mineralogie. Erlangen 1899. gr. 8. XI u. 314 SS. mit 1 kolorierten Tafel u. 59 Holzschnitten. Mark 3.

Jahresbericht über die Fortschritte der chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik. Herausgegeben von R. v. Wagner, fortgesetzt von F. Fischer. Jahrgang 44. (Neue Folge. Jahrg. 29): 1898. Leipzig 1899. gr. 8. XXXVI und 1280 SS. mit 202 Abbildungen. Mark 24.

Lainer, A., Lehrbuch der photographischen Chemie und Photochemie. (2 Teile.) Teil I: Anorganische Chemie. 2. Auflage. Wien 1899. gr. 8. XI u. 305 SS. mit Abbildungen. Mark 6.

— Dasselbe. Teil II: Organische Chemie. 1. Auflage. Abteilung I: Photographische Chemie der Methanderivate. Wien 1899. gr. 8 mit Abbildungen. Mark 3.

Lunge, G., Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 4., vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage, herausgegeben mit Benutzung der früheren von F. Böckmann bearbeiteten Auflagen und unter Mitwirkung von T. Beckert, K. Dieterich, F. Fischer u. a. herausgegeben. (3 Bände.) Band I. Berlin 1899. gr. 8. 22, 811 und (Tabellen) 45 SS. mit 146 Abbildungen. Mark 16.

Morgan, J. L. R., The Elements of physical Chemistry. New-York 1899. 8. with figures. cloth. Mark 11.

Muir, M. M. P., Course of practical Chemistry. Part II: Intermediate. London 1899. 8. 244 pg. with figures. cloth. Mark 4,70.

Part I: Elementary. 1897. 334 pg. with figures. cloth. Mark 4,70.

Reuling, W., Rechtsgutachten zur Prozefssache der Firma Haarmann & Reimer in Holzminden wider die Firma F. Fritzsche & Co. zu Hamburg, betreffend die patentrechtliche Unabhängigkeit des Ziegler'schen Veilchenölverfahrens vom Jononpatent. Berlin 1899. Lex. 8. 336 SS. Mark 8.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. Ahrens. Band IV. Heft 4: **Schmidt, J.**, Über die Pyrazolgruppe. Stuttgart 1899. gr. 8. SS. 145—200. Mark 1,20.

Seelos, H., Über die Reinigung der Stärkefabrikabwässer. Basel 1898. 8. 44 SS. Mark 1,80.

Warburg, E., Lehrbuch der Experimentalphysik für Studierende. 4. Auflage. Abteilung I. Freiburg 1899. gr. 8. SS. 1—160 mit Holzschnitten.

Preis des vollständigen Werkes, mit 408 Holzschnitten, Mark 7.

Wiedemann, E., und **Ebert, H.**, Physikalisches Praktikum, mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Methoden. 4., verbesserte und vermehrte Auflage. Braunschweig 1899. gr. 8. XXIX u. 574 SS. mit 366 Holzschnitten. Mark 10.

Wiltner, F., Die Seifenfabrikation. 5., vermehrte und verbesserte Auflage. Wien 1899. 8. VIII u. 212 SS. mit 37 Abbildungen. Mark 3.

Zacchi, L., Dell' aria atmosferica e de' suoi multiformi inquinamenti. 2. edizione. Belluno 1898. 8. 62 pg. Mark 2.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Metalle. **Dimitris Tschernoff**, St. Peterburg, *Gashochofen zur Herstellung von Flufs- und Roheisen.* Der zur direkten Darstellung von Flufseisen aus Eisenerzen dienende, mit einem darunter angeordneten Herdofen verbundene Hochofen wird durch reduzierendes Gas betrieben, welches in zwei voneinander getrennten

Strömen den Ofen durchzieht. Der eine Gasstrom, welcher in an den Hochofen angebauten Generatoren erzeugt wird, tritt durch Öffnungen in die Schmelz- u. Reduktionszone des Ofens ein und hat die Aufgabe, die Erze zu Metallschwamm zu reduzieren. Der zweite Gasstrom tritt, mit Luft gemischt, in den Herd des Hochofens durch Düsen, durchdringt das reduzierte, aus dem Hochofen in den Herdofen herabgleitende Erz in horizontaler Richtung, es hierbei zum Schmelzen bringend, gelangt sodann in den Herdofen selbst, erhält das in diesem sich sammelnde Eisen flüssig u. verläfst den Ofen durch Öffnungen auf der entgegengesetzten Seite. (Patentbl. **20**. 351. DRP. 101952. 12/2. 98.)

Ludwig Vanino, München, *Verfahren zur Darstellung von metallischem Silber aus Halogensilber.* Festes Halogensilber wird bei Ggw. von kaustischen oder kohlensauren Alkalien oder alkal. Erden mit Formaldehyd behandelt, wobei es zu Silber reduziert wird. (Patentbl. **20**. 381. DRP. 102003. 24/6. 98.)

H. Niewerth junior, Berlin, *Verfahren, Luft oder andere Gase zu erhitzen.* Sand oder andere feuerbeständige, feinkörnige Materialien werden in Flammöfen erhitzt und dann durch geschlossene, von den zu erwärmenden Gasen durchzogene Räume fallen gelassen, wobei erstere ihre Wärme an die Gase abgeben. (Patentbl. **20**. 373. DRP. 102359. 5/3. 98.)

Heinrich Teudt, Erlangen, *Verfahren, Metalle aneinander zu schweifsen.* Um Metalle aneinander zu schweifsen, ohne dieselben vorher im Feuer erwärmt zu haben, erzeugt man die zur Erwärmen der Verbindungsstelle erforderliche Schweifstemperatur durch Übergiefsen derselben mit solchen feurig-flüssigen Stoffen (Schlacken), welche man infolge ihrer physikalischen Eigenschaften nach Beendigung des Schweifsens leicht von den betreffenden Gegenständen entfernen kann. (Patentbl. **20**. 421. DRP. 102923. 10/9. 98.)

Chemische Fabrik von Heyden, G. m. b. H., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichem Quecksilber.* Durch CAREY LEE (Amer. Journ. of Sciences [3] **37**. 476) sind verschiedene Modifikationen des Silbers bekannt geworden, von denen die in W. lösliche besonders wichtig ist und bereits Verwendung gefunden hat. Auch das metallische Quecksilber ist in einer wasserlöslichen Modifikation herstellbar.

Das neue Verf. besteht in der Reduktion von Quecksilbersalzen durch Zinnoxydulverbb. bei Vermeidung eines starken Säureüberschusses. Das in Lsg. befindliche Quecksilber wird sodann durch Ammoniaksalze als kolloidales Quecksilber gefällt. Dieses bildet feste, schwarze, metallisch glänzende Stücke, die mit W. eine dunkle, stark fluoreszierende Lsg. geben. Es dient in der Medizin und Technik als Ersatz für unlösliche Quecksilberverbb. Das Verf. wird durch folgendes Beispiel erläutert:

1 Mol. Quecksilberoxydulnitrat wird unter Zusatz von möglichst wenig Salpeters. in etwa 10%ig. Lsg. gebracht und diese Lsg. in eine solche von 1—1½ Mol. Zinnoxydul in Salpeters. langsam unter Umrühren einfliefsen gelassen. Die entstandene dunkle Lsg. wird darauf am besten mit konz. Lsg. von citronensaurem Ammoniak versetzt, bis das gel. kolloidale Quecksilber als schwarze Masse ausgefallen ist. Nach Neutralisieren mit Ammoniak wird die Masse absetzen gelassen und nach Abheben der überstehenden Flüssigkeit der restierende Schlamm getrocknet. Statt Zinnoxydulnitrats kann man jedes andere lösliche Zinnoxydulsalz anwenden; die besten Resultate hat aber bisher das Nitrat gegeben. Statt des Quecksilberoxydulnitrats kann man auch beliebige andere lösliche Quecksilberoxydulsalze anwenden, statt der Quecksilberoxydulsalze auch die entsprechenden Oxydsalze. Selbstverständlich braucht man in letzterem Falle dementsprechend mehr Zinnoxydulsalze zur Reduktion. Die Anwendung der Quecksilberoxydsalze ist dann vorteilhaft, wenn das Oxydsalz, z. B. Merkuriacetat, leichter löslich ist als das entsprechende Oxydulsalz, z. B. Merkuroacetat. Die Anwendung von Quecksilberchlorid ist wegen intermediärer Bildung des unl. Calomels ebenso ausgeschlossen, wie die Anwendung des Calomels selbst. (Patentbl. **20**. 411. DRP. 102958. 19/6. 98.)

Glas u. Thonwaaren. **Handelsgesellschaft Vve. L. Marty & Co.**, Béziers, Hérault, Frankreich. *Mit Rollen ausgerüstete Glasform-Zange.* (Patentbl. **20**. 378. DRP. 101527. 4/12. 97.)

Otto Ewald Hugo Hansmann, Schönau bei Unterneubrunn, und **Edmund Herrmann Theodor Röder**, Fehrenbach, Sachsen-Meiningen. *Verfahren zur Herstellung von marmoriertem Glas und marmorierten Glaswaren.* Die zur Herstellung des marmorierten Glases dienende Grundmasse (Milchglas) wird in der einen Hälfte eines durch eine vielfach durchlöcherte Scheidewand geteilten Glashafens und das von der Grundmasse verschieden gefärbte Glas in der anderen Hälfte geschmolzen und dann wie bei gewöhnlichem Glas aus der die Grundmasse enthaltenden Hafenhälfte gearbeitet, wobei das Milchglas das geöwhnliche Glas nach sich zieht. (Patentbl. **20**. 379. DRP. 102319. 25/3. 98.)

Wilhelm Gutsche, Graetz, Prov. Posen. *Thonreiniger mit an die innere Fläche von rotierenden Trommeln abzugebender Thonmasse.* Der zu reinigende Thon wird in einer rotierenden Trommel durch Walzen, Scheiben, Kugeln, Preſsplatten oder dergl. an die innere Trommelfläche gepreſst und die hierdurch an der letzteren anhaftende Thonschicht als gereinigte Masse durch Abschaber zur Verarbeitung losgelöst, während die verunreinigenden Steine in der Trommel zurückbleiben. (Patentbl. **20**. 426. DRP. 102826. 12/6, 98.)

Brenn- u. Leuchtstoffe. **von Arnim'sche Steinkohlenwerke**, Planitz bei Zwickau i. S., *Kühlraum zum trocknen Abkühlen von Koks.* Der glühende Koksblock wird mittels der Koksauspreſsmaschine aus dem Koksofen heraus zwischen zwei Mauern von der Länge des Blockes geschoben. Die obere Seite des Blockes wird sodann mit Kokspulver bedeckt, und die beiden kurzen Seiten werden durch Schieber abgedichtet. Statt dessen kann über den aus dem Ofen gedrückten, glühenden Koksblock auch eine Haube aus Eisen gestülpt werden. Die Abkühlung erfolgt in beiden Fällen ohne Wasserlöschung. (Patentbl. **20**. 371. DRP. 101774. 6/5. 98.)

Fritz Trendel, Berlin, *Verfahren zum Reinigen von Acetylengas auf mechanischem Wege.* Die Reinigung des Acetylens erfolgt in durch W. abgeschlossenen Gasbehältern durch die Zuführung des Acetylens an der höchsten Stelle der Auffangglocke und die Entnahme an der tiefsten Stelle derselben. Dies wird erreicht durch die Anordnung einer beweglichen, durch einen Schwimmer getragenen Verlängerung am Gaszuführungsrohre und einer schwimmenden, dicht über dem Wasserspiegel mit Öffnungen versehenen Kappe am Gasableitungsrohr so, daſs das frisch zuströmende Gas stets oben in den Behälter eintritt, und die Entnahme stets unten aus dem Behälter stattfindet. Hierbei wird das ausströmende Gas, da es direkt über dem abschlieſsenden W. entnommen wird, mit diesem in innige Berührung gebracht, wodurch eine vollkommenere Absorption von Ammoniak und Kühlung des Gases stattfindet. (Patentbl. **20**. 377. DRP. 101922. 17/11. 97.)

Martin Ziegler, Berlin, *Schwelofen für Braunkohlen oder dergl. mit jalousieartigem Aufbau des Gasabzugsschachtes.* (Patentbl. **20**. 371. DRP. 102233. 8/5. 98.)

Franz Nicke, Hermsdorf, Bez. Breslau, *Kokskohlen-Schleuder- und Preſsmaschine.* (Patentbl. **20**. 390. DRP. 102234. 11/8. 98.)

Ernst Hartmann & Heinrich Fiehl, Gruna bei Dresden, *Gasbehälter mit selbstthätig wirkender Einrichtung zur Abführung überschüssiger Gasmengen.* (Patentbl. **20**. 377. DRP. 102365. 29/6. 98.)

George Webb junior u. **William Kelly**, London, *Vorrichtung zur Regelung der Wasserzufuhr bei Acetylenentwicklern.* (Patentbl. **20**. 415. DRP. 102537. 28/6. 98.)

Industriewerke Kaiserslautern G. m. b. H., Kaiserslautern, *Vanadinhaltige Glühkörper mit Zusatz von Thonerde- oder Bor-Verbindungen.* Die durch das Pat. 92021 (vgl. C. **97**. II. 608) geschützten vanadinhaltigen Thor-, bezw. Zirkonkörper erhalten einen Zusatz von Thonerde oder Bors. oder einer Mischung beider. Die so erhaltenen Glühkörper besitzen gegenüber den ohne Zusatz von Thonerde oder Borverbb. hergestellten den Vorzug bedeutend gröſserer Haltbarkeit, ohne daſs die Leuchtkraft der Glühkörper vermindert wird. Auch schwinden sie nicht so und widerstehen der Flammentemperatur besser, ohne zu zerbröckeln und zu zerspringen. (Patentbl. **20**. 356. DRP. 102673. 26/9. 97.)

Schluſs der Redaktion: den 26. Juni 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 3. 19. Juli.

Apparate.

Rivage, *Gasentwickelungsapparat.* Der App. besteht aus einer Flasche mit der das Gas abgebenden Substanz. Sie ist durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr mit einer zweiten höher stehenden Flasche verbunden, welche die S. enthält. Nach dem Öffnen des am Ableitungsrohr der ersten Flasche befindlichen MOHR'schen Quetschhahns drückt man die S. durch Blasen oder einen Gummiballon hinüber, nach dem Schliefsen des Hahnes wird sie von selbst wieder zurückgedrängt. (Ann. Chim. anal. appl. 4. 193. 15/6.) WOY.

Alfred Wogrinz, *Eine modifizierte Kolbenform für die Vakuumdestillation.* Der Apparat Fig. 11, dient zur Vakuumdestillation stark spritzender Fll. In *A* wird eine Kapillare eingesetzt oder auch ein Hahntrichter zum Nachfüllen neuer Fl., *D* kann mit Glasperlen oder einem Platindrahtnetz gefüllt werden, wodurch die Wirkungen eines Dephlegmators erzielt werden. Das Thermometer wird in *B* eingesetzt, seine Kugel mufs sich ganz am Ende des Abzugsrohres *G* befinden, wo sie von den abfliefsenden Dämpfen umspült wird. (Österr. Chemiker-Ztg. 2. 336. II. Chem. Universitäts-Inst. in Wien.) WOY.

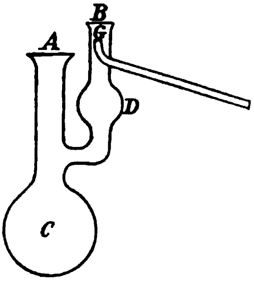


Fig. 11.

Sydney Young, *Über die relative Wirksamkeit der verschiedenen Formen von Destillierkolben für die fraktionierte Destillation.* Die gewöhnlichen Destillierkolben und Dephlegmatoren werden mit einer neuen Form des Dephlegmators von YOUNG u. THOMAS u. drei neuer Formen von Destillierkolben verglichen. Nach diesen Vergleichen sollen die neuen Formen den bisher gebräuchlichen überlegen sein. (Proceedings Chem. Soc. 15. 147—48. 7/6.) POSNER.

Arthur Rosenheim, *Ein neuer Aspirator.* Ein einfacher, auch für die Zwecke der organischen Elementaranalyse gut verwendbarer *Aspirator* liefs sich mit Hilfe des von AUG. SACKS erfundenen, in Fig. 12 wiedergegebenen *Glasstabventils* konstruieren. Als Ventilklappen dienen hierbei an einem Ende rundgeschm. Glasstäbchen, welche in das Glasrohr leicht eingeschliffen sind und bei geringen Druckdifferenzen fest anschliefsen, bezw. leicht emporgehoben werden. Der unter Benutzung dieser Ventile zusammengesetzte Aspirator (Fig. 13) arbeit wie folgt: Aus der Flasche *A* strömt das W. durch die Schlauchleitung nach *B*; in *A* entsteht hierdurch ein Unterdruck, der die Ventilklappe *c* anhebt und *d* ansaugt, während in *B* Überdruck herrscht, so dafs d_1 geöffnet, c_1 dagegen geschlossen wird; die ausgeprefste Luft geht in der Pfeilrichtung durch das *T*-Stück zur Waschflasche; die Stärke des Stromes läfst sich durch einen an letzterer angebrachten Schlauch mit Quetschhahn regulieren. — Ist alles W. von *A* nach *B* geströmt, so hat man lediglich die Stellung der Flaschen zu wechseln, u. der pressende Luftstrom geht dann ohne Unterbrechung weiter; will man statt des

pressenden einen saugenden Luftstrom verwenden, so hat man nur die Schlauchleitung nebst *T*-Stück statt an *d* u. d_1; *e* u. e_1; anzuschliefsen. — Die als „Gebrauchsmuster“ geschützten Glasventile, wie auch der fertig montierte App. sind von dem Glasbläser, Herrn R. Burger, Berlin N., Chausseestr. 2 E. zu beziehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1831 bis 33. 26/6. [12/6.]. Wiss.-chem. Lab. Berlin.) Stelzner.

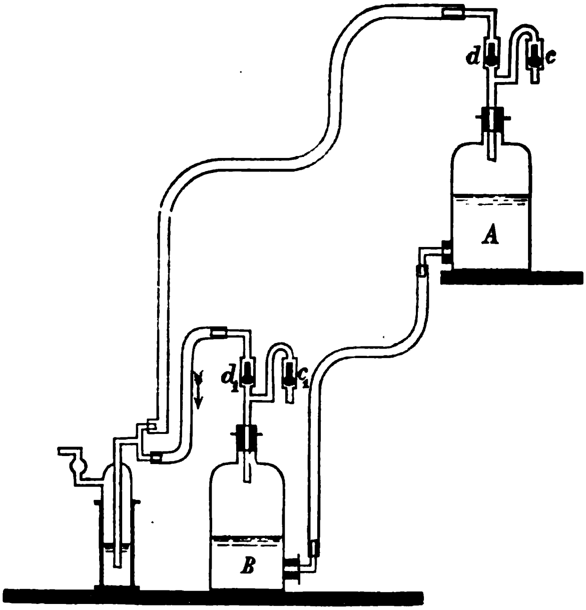


Fig. 12.

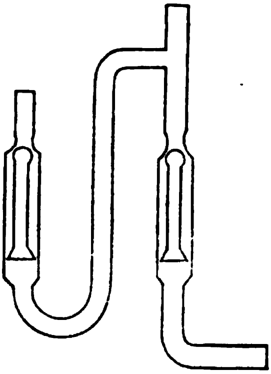


Fig. 13.

F. Stöber, *Über Titrierbüretten u. Scheidetrichter.* Um die Mohr'sche Quetschhahnbürette für alle Fll. anwendbar zu machen, empfiehlt Vf., dieselbe unten offen zu lassen und den Ausflufs durch ein oben angebrachtes Glasrohr mit Schlauch und Schraubenquetschhahn zu regeln. Ist die Bürette aufser Benutzung, so wird auf die untere Spitze ein kleines Kölbchen geschoben.

In ähnlicher Weise kann man in einem Scheidetrichter, dessen Abflufsrohr zu einer Spitze ausgezogen ist, zwei Fll. exakter voneinander trennen als durch die sonst übliche Drehung eines durchbohrten Glashahns. (J. pr. Chem. [2] **59**. 595—96. [15/4.] Genf.) Posner.

A. Ssergejeff, *Neuer Halter für Uhrgläser.* Der Halter wird aus Cu-Draht angefertigt. Kreis *a* (Fig. 14) ist > Kreis *b*; beide sollen genau parallel sein. — *c* dient als Feder und als Handhabe. Der Halter beansprucht wenig horizontalen Raum u. ist besonders bequem in Exsikkatoren hineinzulegen, resp. aus denselben herauszunehmen, ohne die in den Uhrgläsern vorhandene Substanz zu schütteln. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 453. 14/6. [12/2.] Kasan.) Dauge.

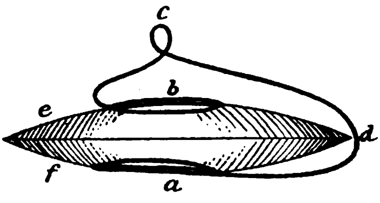


Fig. 14.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Stefan Meyer, *Über die magnetischen Eigenschaften der Elemente.* Die Unters. der Elemente, die vorher von EXNER und HASCHEK spektroskopisch untersucht worden waren, erfolgte teils in Pulverform, teils in kompakten Stücken. In beiden Fällen beziehen sich die Angaben für die atomare magnetische Suszeptibilität k, den *Atommagnetismus*, auf 1 Grammatom im Liter. Unter $\varkappa$ sind die Magnetisierungszahlen mitgeteilt:

	Als Pulver		Kompakt	$\varkappa \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$
	$\varkappa \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$			
Be	+ 33,8	+0,72	C (carbone sublimé)	—2,49	—0,017
Bo	+ 2,2	+0,047	Ceylongraphit	—8,97	—0,048
Si a	+ 0,36	+0,024	Sibirischer Graphit	—7,3	—0,041
Si b	+ 0,30	+0,006	Anthracit	+0,39	—
Ti	+ 18,45	+0,97	Titan	+9,52	+0,094
V	+ 1,56	+0,17	Kupfer	—0,66	—0,0044
Se	— 0,06	—0,0013	Molybdän	+2,15	+0,024
Y	— 26,7	+3,2	Silber	—1,3	—
Zr	— 0,175	—0,014	Kadmium	—1,16	—0,015
Nb	+ 5,9	+0,49	Zinn	+0,256	+0,0042
Sb	— 2,28	—0,069	Antimon	—33,1	—0,59
La	+111,9	+13,0	Tellur	— 0,6	—0,012
Ce	+182,2	+34,0	Tantal	+58,0	+1,02
Di	+121,4	+14,5	Wolfram	+10,5	+0,10
Er	+230,8	+41,8	Uran	+16,3	+0,21
Os	+ 0,62	+ 0,074			
Bi	— 5,25	— 0,203			
Th	+ 81,0	+16,0			

Nur qualitativ untersucht wurden:

Ga diamagnetisch, Ge diamagnetisch, Ru paramagnetisch, Rh paramagnetisch, Zn Magnetismus nicht nachweisbar, Zr paramagnetisch, Sc diamagnetisch, Sa paramagnetisch, Cs diamagnetisch. In ähnlicher Weise wie KÖNIGSBERGER trägt der Vf. in die Tafel des periodischen Systems die Werte der Atommagnetismen ein. Es ergiebt sich, daſs die paramagnetischen Elemente die Mitten der horizontalen Reihen einnehmen. (WIEDMANN's Ann. **68**. 324—34. Juni.) BODLÄNDER.

P. Walden, *Über die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden. (IV. Mitteilung.)* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3146; C. **98**. I. 299.) Durch Behandlung mit Kalihydrat werden *l-Chlorbernsteinsäure* und l-Brombernsteins. in Rechtsäpfels. verwandelt, dagegen durch Behandlung mit Silberoxyd in Linksäpfels. Wie Kalihydrat wirken RbOH, NH_4OH, CuO, $Cd(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, NaOH, $Sn(OH)_2$ und LiOH, wie Silberoxyd wirken Wasser, TlOH, HgO, Hg_2O, PdO. Ganz analog ist die Wirkung beider Klassen von Basen auf die d-Chlorbernsteinsäure, indem durch KOH u. die Basen derselben Klasse die entgegengesetzt drehende, durch die Basen der Klasse des Ag_2O die gleich drehende Äpfels. gebildet wird. Tl_2O_3 verwandelt die l-Brombernsteins. in i-Äpfels. Die Drehung der isolierten Äpfelsäuren ist nur bei Anwendung von Ag_2O und NH_4OH die theoretische $\pm 460°$, in allen anderen Fällen kleiner bis $\pm 100°$. Läſst man mehrere Basen entgegengesetzter Klassen gleichzeitig auf die d-Chlorbernsteins. wirken, so läſst sich das Resultat nicht voraussagen; bald überwiegt der Einfluſs der die Drehung ändernden Base, bald der der anderen Base. Eine Inversion der etwa zuerst aus l-Chlorbernsteins. durch Ätz-

kali entstandenen l-Äpfels. durch nachträgliche Einw. der Base findet nicht statt, was durch Behandlung von i- u. l-Äpfels. mit Ätzkali nachgewiesen wurde. i-Brombernsteins. giebt sowohl mit Ätzkali, als mit Silberoxyd, in A. und in l-Amylalkohol nur i-Äpfels.

Das verschiedene Atomvolum der Metalle kann nicht die Ursache der verschiedenen Wirkung der beiden Klassen von Basen sein, weil sich Basen mit hohem Molekularvolum in beiden Klassen finden. Auch in der Wertigkeit oder der Stellung der Metalle im periodischen System zeigt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen den Basen beider Klassen. Es könnte auch daran gedacht werden, dafs die beiden Klassen sich dadurch wesentlich unterscheiden, dafs die eine Klasse eine reine Ionenrk. bewirkt, indem von der Chlorbernsteins. Chlorionen leicht abgespalten werden, an deren Stelle die OH-Ionen treten, die von der Äpfels. fest, ohne merkliche Ionisation, gebunden werden. Bei den Basen der anderen Klasse könnte zunächst eine Addition stattfinden und erst nachfolgende Abspaltung des Metallhaloids. Dieser vom Vf. im einzelnen durch Strukturformeln erläuterten Anschauung steht aber entgegen, dafs die starken Basen, die eine reine Ionenrk. geben sollten, in beiden Klassen vertreten sind, z. B. TlOH in der Klasse des Ag_2O, während man erwarten sollte, dafs die Oxyde des Cu, Cd, Pb, Sn nicht wie die Ätzalkalien, sondern wie die Basen der Ag_2O-Klasse wirken. Eine Erklärung des verschiedenen Verhaltens der beiden Klassen von Basen konnte demnach nicht gefunden werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1833—55. 26/6. Riga. Polytechnikum.) BODLÄNDER.

P. Walden, *Über die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden. (V. Mitteilung.)* Es ist ein optischer Kreisprozefs, d. h. ein direkter Übergang von einem optischen Isomeren zu seinem Antipoden bei der Äpfels. möglich. Man erhält aus l-Äpfels. durch PCl_5 rechtsdrehende Chlorbernsteins. und aus dieser durch Ag_2O und analog wirkende Basen die d-Äpfels. Dasselbe l-Asparagin, welches durch salpetrige S. in l-Äpfels. übergeht, giebt mit NO und Chlor die linksdrehende Chlorbernsteins., welche durch PCl_5 aus d-Äpfels. erhalten wird. Im Interesse der einheitlichen Ausdrucksweise schlägt der Vf. vor, die gewöhnliche Äpfels., obwohl sie im freien Zustande rechts dreht, als l-Äpfels. zu bezeichnen. Die aus ihr direkt erhaltenen Derivate sollen als l-Verbb. bezeichnet werden, auch wenn sie rechts drehen, was z. B. bei den trotzdem als l-Verbb. zu bezeichnenden Chlorbernsteinsäureestern u. Brombernsteinsäureestern der Fall ist. Reaktionen u. Reagenzien, welche aus den direkten Abkömmlingen der l-Äpfels. die l-Äpfels. regenerieren sollen, als normale gelten, dagegen die zur d-Äpfels. führenden Reaktionen u. Reagenzien als anomale. Normale Reagenzien sind z. B. die Oxyde u. Hydroxyde von Li, Na, K, Rb, NH_4, Ba, Cu, Pb und Sn, die aus der l-Chlorbernsteins. die ursprüngliche l-Äpfels. regenerieren, während die Basen, die wie Silberoxyd wirken, anomal sind. Diese Definition setzt der Vf. an Stelle der früheren, dafs die Vorzeichen l- und d- nur den Sinn der Drehung der Verb. selbst ausdrücken sollen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1855—64. 26/6. Riga. Polytechnikum.) BODLÄNDER.

Otto Wiener, *Eine Beobachtung von Streifen beim Entwickeln belichteter Daguerre'scher Platten mit keilförmiger Jodsilberschicht.* Beobachtungen von DAGUERRE liefsen darauf schliefsen, dafs eine jodierte Silberplatte bei einer bestimmten Schichtdicke ein Maximum der Empfindlichkeit zeigt. Um dies zu prüfen, wurde eine Silberplatte mit einer keilförmigen Jodidschicht durch Jodieren unter einem aufliegenden runden Glasstab bedeckt und mit dem Spektrum einer Bogenlampe belichtet. Nach der Entwickelung mit Quecksilberdämpfen u. Fixierung mit Thiosulfat zeigten sich drei durch kräftigeren Quecksilberniederschlag entstandene, der Keilschneide parallele Streifen. Die Streifen lagen da, wo die nicht belichtete Platte im blauen Licht Interferenzstreifen zeigt. An diesen Streifen haben die an der hinteren und

vorderen Grenze der Jodsilberschicht zurückgeworfenen Wellen entgegengesetzte Phase. Da die elektrische Kraft der Lichtwelle bei Zurückwerfung in Luft an Jodsilber die Phasenänderung von einer halben Wellenlänge erleidet, so haben an jenen Stellen die an der hinteren Jodsilbergrenze zurückgeworfene und die ankommende Welle in der Oberfläche gleiche Schwingungsphasen; es liegen also dort für die elektrische Kraft die Bäuche der stehenden Lichtwellen. Die DAGUERRE'sche Platte besitzt ein Maximum der Empfindlichkeit dort, wo in ihrer Oberfläche für die elektrische Kraft ein Bauch der stehenden Lichtwellen liegt. Die Begründung dieser Deutung wird durch die Verss. von SCHOLL (nachstehendes Ref.) gegeben. (WIEDEMANN's Ann. **68**. 145—48. Juni. Gießen. Physik. Inst.) BODLÄNDER.

Hermann Scholl, *Über Veränderungen von Jodsilber im Licht und den Daguerre'schen Prozeſs.* (Vgl. WIENER, vorstehendes Ref.) Durch Beobachtungen im homogenen Licht wurde bewiesen, daſs die Entwickelungsstreifen darin schärfer sind, als im weiſsen Lichte, woraus hervorgeht, daſs sie mit den Interferenzstreifen im reflektierten Lichte zusammenfallen. Ferner ergab sich, daſs die Entwickelungsfähigkeit bedingt ist durch Vorgänge an der Oberfläche der Jodsilberschicht. Würde sich überall dort die Entwickelungsfähigkeit zeigen, wo ein Bauch der stehenden Lichtwellen vorhanden ist, u. würden nur durch die Entwickelung die in der Oberfläche liegenden Bäuche bevorzugt werden, so müſste eine wesentliche Verschiebung der Streifen eintreten, wenn man nach der Belichtung einen Teil der Oberfläche wegnimmt und dann entwickelt. Das war nicht der Fall. Reines Jodsilber wird im Licht nur dann getrübt, wenn es sich in Luft befindet. Wird die Oberfläche mit Kollodium bedeckt, oder findet die Belichtung in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Stickstoff statt, so erfolgt keine Trübung. Ein Jodaustritt ist nicht die Ursache der Trübung, da diese bei Belichtung im Joddampf sogar schneller eintritt. Der Vf. glaubt, daſs der Sauerstoff katalytisch wirkt, indem er die Wanderung des Jods mit dem Lichte von der Oberfläche in das Innere begünstige, wobei eine beständige Umlagerung und damit eine Trübung stattfinde. Es folgen sich nach der Ansicht des Vf.'s die Rkk.:

$$2AgJ + O = Ag_2O + 2J = 2AgJ + O \text{ etc.}$$

Wird Jodsilber auf einer Silberunterlage belichtet, so wandert das Jod von der Oberfläche zur Unterlage, wenn das Licht vom Jodsilber aus einwirkt. Das Silber wird in Jodsilber verwandelt, die Oberfläche bedeckt sich mit Silber, das durch Zerfall des Silberoxyds entsteht. Wird eine zwischen zwei durchsichtigen Platinspiegeln eingeschlossene Jodsilberschicht belichtet, so tritt eine elektromotorische Kraft auf, die anzeigt, daſs das Jod mit dem Licht wandert, also Stellen geringster Lichtintensität aufsucht. (WIEDEMANN's Ann. **68**. 149—82. Juni. Gieſsen. Physik. Inst.) BODL.

H. Ley und **H. Kissel**, *Beiträge zur Chemie des Quecksilbers.* Die Vff. haben die molekulare Leitfähigkeit von Salzen besonders organ. SS. des zweiwertigen Hg untersucht, da diese sich in W. meist ohne sichtbare äuſsere Zers. lösen. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit benutzten sie die KOHLRAUSCH'sche, von OSTWALD modifizierte Methode.

I. Quecksilbersalze von Nichtsauerstoffsäuren. Den Werten für μ ist die Leitfähigkeit des W. = ca. $1{,}3 \cdot 10^{-10}$ nicht abgerechnet:

v	$HgCl_2$	$HgBr_2$	$Hg(CN)_2$
32	2,18	—	0,18
64	3,32	—	—
128	5,10	1,3	—

Bemerkenswert ist der Sprung vom Chlorid zu dem die Leitfähigkeit des W. nur unbedeutend erhöhenden Cyanid; dementsprechend giebt $Hg(CN)_2$ keine Ionenrkk.

Quecksilberamide. *Quecksilberacetamid*, $CH_3 \cdot CO \cdot NHhg \cdot \left(hg = \frac{Hg}{2}\right) \cdot \mu_{32} = 0{,}33$ (T = 25°); zeigt deutlich alkal. Rk. und läfst sich mit HCl und Methylorange scharf titrieren, giebt mit NaOH keine Ionenrk., dagegen allmählich mit KJ. Entsprechend seiner basischen Natur in wss. Lsg. ist die Existenz eines äufserst schwach basischen, dem $NH_4 \cdot OH$ entsprechenden $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot Hg \cdot HNH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ wahrscheinlich; ihm entspricht das jedenfalls am N jodierte Dijodid $Hg \cdot N_2C_4H_6O_2 \cdot J_2$ von Tafel. Gegen OH-Ionen scheint die Base beständig, gegenüber H-Ionen sehr empfindlich zu sein; die Messung der Leitfähigkeit eines äquivalenten Gemisches von HCl und Hg-Acetamid ergab, dafs Zers. in $HgCl_2$ u. Acetamid stattgefunden hatte. — *Quecksilbersuccinimid*, $(C_4H_4O_2)Nhg \cdot \mu_{32} = 0{,}10$ (T = 25°). Die wss., deutlich alkal. reagierende Lsg. läfst sich nicht scharf titrieren; das Gemisch von Hg-Succinimid und HCl setzt sich nicht völlig zu $HgCl_2$ und Succinimid um. — *Quecksilberglykokoll*. $\mu_{32} = 0{,}38$ (T = 25°). Wss. Lsg. reagiert deutlich alkal. u. ist titrierbar. Giebt mit HNaO keine Ionenrk., dagegen allmählich mit KJ, besitzt somit wahrscheinlich Hg-N-Bindung und die Konstitution $hg \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$.

Da Hg-N-Bindung schon durch KJ lösbar ist, so liegt im Hg-Cyanid wahrscheinlich Hg-C-Bindung vor.

II. Quecksilbersalze von Sauerstoffsäuren. Die Leitfähigkeit steigt wie diejenige der zugehörigen SS. [in der Tabelle die Werte in ()] in der Reihenfolge: Propionat, Acetat, Glykolat, Chloracetat, u. zwar nimmt die molekulare Leitfähigkeit, wie Verss. am Chloracetat gezeigt haben, bei weiterer Verd. beträchtlich zu, wahrscheinlich infolge hydrolytischer Dissociation:

	Hg-Propionat	Hg-Acetat	Hg-Glykolat	Hg-Chloracetat
μ_{32}	5,22 (7,4)	5,4 (8,7)	11,2 (24,8)	28,4 (72,4)
μ_{64}	7,6 (10,4)	8,1(12,1)	17,3 (34,4)	44,1 (96,8)

Die Salze zeigen ganz das Verhalten von Verbb., die aus zwei schwachen Bestandteilen gebildet sind (Arrhenius, Z. physik. Ch. 5. 1; C. **90**. I. 658). — *Quecksilberchlorat* dagegen verhält sich wie ein Salz aus schwacher Base u. starker S., die äquivalente Leitfähigkeit wächst von λ_{32} = ca. 119 auf λ_{512} = ca. 233; es tritt also sehr beträchtlich hydrolytische Spaltung ein, so dafs $Hg(OH)_2$ als Base höchst wahrscheinlich hinter die organisch-aromatischen Basen (Anilin etc.) zu stehen kommt.

Im Anschlusse an diese Verss. haben Vff. Quecksilbernitrit, Quecksilbermethylnitramin, Knallquecksilber u. die Hg-Verb. des Nitroforms untersucht, um über die Leitfähigkeit der direkter Messung nicht zugänglichen SS. einen Anhalt zu bekommen. — *Quecksilbernitrit* (aus $HgCl_2$ und $AgNO_2$ in wss. Lsg. erhalten). Aus $\mu_{32} = 6{,}2$ und 6,3, $\mu_{64} = 8{,}6$, $\mu_{128} = 12{,}7$ folgt, dafs HNO_2 von der Gröfsenordnung der Essigs., jedenfalls aber keine starke S. ist. Die Rkk. der Lsg. u. die Gröfsenordnung von μ weisen darauf hin, dafs keine Hg-N-Bindung vorliegt, und dafs die Formel $Hg \cdot NO_2$ ausgeschlossen ist (s. dazu Kieseritzky, Z. physik. Ch. **28**. 421; C. **99**. I. 1011). — *Quecksilbermethylnitramin*, durch Digestion von frisch gefälltem HgO mit wss. Methylnitraminlsg. bereitet, harte, farblose Nadeln der Zus. $Hg \cdot C_2H_6N_4O_4$, verhält sich wie ein Hg-Sauerstoffsalz (freies Methylnitramin reagiert als OH-Verb., $CH_3 \cdot N \cdot NO \cdot OH$); die wss. Lsg. reagiert deutlich sauer u. giebt KJ-Rk. $\mu_{256} = 2{,}3$. — *Knallquecksilber*, nach Beckmann's Methode dargestellt, erhöht die Leitfähigkeit reinen W. sehr unbedeutend (μ_{512} = ca. $0{,}7 \cdot 10^{-7}$, Leitfähigkeit des W. abgerechnet),

verhält sich also elektrolytisch ähnlich dem $Hg(CN)_2$; seine wss. Lsg. ist neutral u. giebt keine Rkk. Das merkuriionsaure Knallquecksilber verhält sich auch insofern dem Cyanid ähnlich, als es sich nur durch NaHg in das Na-Salz der Knalls. überführen läfst (allgemein scheinen nicht dissociierte Hg-Salze von Verbb. mit säureähnlichem Charakter, die eine Hg·C- oder Hg·N-Bindung enthalten, durch NaHg in das dissociierte Na-Salz dieser Verb. überführbar zu sein, wobei allerdings Wanderung des Na nicht ausgeschlossen ist); die Vff. neigen daher zu der Ansicht, dafs die Knalls. C : NOH auch in den tautomeren Formen C—NH, resp. H·C : N oder
O   O
HCN : O reagieren können, und dafs sich das Hg-Salz von einer derselben ableitet. — *Quecksilbernitroform*, hg·$C(NO_2)_3$, durch Schütteln von frisch gefälltem, feuchtem HgO mit äth. Nitroformlsg. dargestellt; farblose, wahrscheinlich prismatische Krystalle, all. in Ä., farblos l. in wenig dissociierenden Lösungsmitteln (Ä., Bzl., Chlf., Essigester), mit schwach gelber Farbe in A. und Aceton, mit stark gelber Farbe in W., Pyridin und Benzonitril. Die wss. Lsg. reagiert sauer, giebt Hg-Ionenrkk. und läfst sich mit HNaO titrieren; die Leitfähigkeit steigt von $\mu_{32} = 72{,}4$ auf $\mu_{512} = 237$ (T = 25°), das Hg-Salz ist also weitgehend hydrolytisch und elektrolytisch gespalten u. verhält sich völlig analog dem Nitroform selbst (Hantzsch u. Rinckenberger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 628; C. **99**. I. 872). Die völlige Analogie beider Verbb. läfst annehmen, dafs dem Hg-Nitroform in nicht dissociierenden Medien die Formel eines „Pseudosalzes", hg·$C(NO_2)_3$, in wss. Lsg. dagegen die eines wahren Salzes, hg·O·NO : $C(NO_2)_2$, zukommt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1357—68. 12/6. [4/5.] Würzburg. Chem. Univ.-Lab.) Hellr.

A. Leduc, *Einige Anwendungen der Molekularvolume*. Es ist vom Vf. früher gezeigt worden, dafs die Formel pv = RT nur eine Näherungsformel ist, und dafs sie durch die Formel Mpv = RTφ ersetzt werden mufs, worin R für alle Gase identisch ist und bei O_2 = 32 den Wert 8313·10⁴ CGS besitzt. φ wird als Molekularvolum bezeichnet; es ist nach einer vom Vf. aufgestellten empirischen Formel abhängig von den kritischen Konstanten. Es wurde an den für mehrere Dämpfe vorliegenden Daten die Geltung der empirischen Formel geprüft. Beim Pentan ergab sich bis zu Drucken von 4 Atmosphären eine gute Bestätigung der Formel, während die Übereinstimmung bei höheren Drucken nur angenähert ist. Ähnliches gilt für Äther und Schwefelkohlenstoff. Grofse Abweichungen zeigt der Wasserdampf; es scheint, dafs hier bei den Versuchen das durch Zers. des Glases entbundene Alkali die Resultate der Dampfspannungsmessung beeinflufst hat.

Wenn man aus einem abnormen Gang der Isothermen und Isobaren bei Gasen auf Polymerisation oder Dissociation schliefsen will, darf man nicht die nach der Formel pv = RT berechneten Drucke zum Vergleich heranziehen, sondern die mit Hilfe der Molekularvolume korrigierten Drucke. Thut man dies, so zeigt Chlor bis 440° keine abnormen Dampfdichten, also keine Dissociation. Auch zwischen 440° und 1200° ist die Dissociation, wenn überhaupt vorhanden, äufserst klein; die eine Bestimmung von Crafts bei 1400° zeigt allerdings eine Dissociation, ist aber noch zu unsicher, um einen zuverlässigen Schlufs zu gestatten. Beim Stickstoffdioxyd ist die Dissociation der Moleküle N_2O_4 sicher. Sie beträgt unter 250 mm Druck:

bei	0	49,7	73,7	99,8°
	10,1	63	85,1	90,7°/₀.

Bei 151,4° scheint die Dissociation bei allen Drucken vollständig zu sein. Der Schlufs von Natanson, dafs die Dissociation des Stickstofftetroxyds nicht der Theorie von Gibbs entspräche, gründet sich auf die Annahme, dafs ohne die Dissociation die Gase die der Formel pv = RT entsprechende Dichte besäfsen. Führt

man die Dichten ein, die sich aus des Vf.'s Formel ergeben, so ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung befriedigend, wenn auch noch nicht vollkommen. Beim Essigsäuredampf zeigt die nach des Vf.'s Formel berechnete Polymerisation einen solchen Wert, wie er sich aus der nach RAOULT ermittelten molekularen Dampfdruckerniedrigung ergiebt. — Für das Verhältnis von O : H im W. hat der Vf. aus der gewichtsanalytisch durchgeführten Synthese den Wert 15,881, aus den Dichten der Gase den Wert 15,868 erhalten. Da der erste Wert weit wahrscheinlicher ist, schloſs er, daſs bei der Vermischung von 2 Volumen Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff bei 0° und 760 mm eine Dilatation von $^1/_{40}$% stattfinden muſs, resp. eine Druckvermehrung um 0,19 mm. Einen sehr ähnlichen Wert haben neuerdings SACERDOTE u. BERTHELOT experimentell erhalten. Für O = 16 ergiebt sich danach H = 1,0076 ± 0,0001. (Ann. chim. Phys. [7] **17**. 173—96. Juni.)

BODLÄNDER.

F. Krafft, *Über das Sieden wss. kolloidaler Salzlösungen.* Der Vf. hat früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1334; C. **96**. II. 16) gezeigt, daſs die Natronsalze der höheren Fettsäuren den Kp. des W. nicht erhöhen, also Kolloide sind. KAHLENBERG und SCHREINER (Z. physik. Ch. **27**. 552; C. **99**. I. 332) ziehen aus ihren Leitfähigkeitsbestimmungen den Schluſs, daſs die Seifen in wss. Lsg. hydrolysiert seien, und daſs der wirkliche Kp. solcher Lsgg. nicht bestimmt werden könne. Der Vf. sucht diesen Einwand dadurch zu widerlegen, daſs er in erneuten Versuchen zeigt, daſs die Natrium- und Kaliumsalze der Palmitinsäure, Erucasäure, Ölsäure und Stearinsäure keine Erhöhung des Kp. von W. bewirken, daſs aber Zusatz von Chlornatrium, beziehungsweise Bromkalium zu den Seifenlösungen die für diese Salze normale Siedepunktserhöhung bewirkt. Hervorzuheben ist indessen, daſs solche Lsgg. von Seifen, die zu dick sind, auch nach Zusatz von Salzen keine Erhöhung des Kp. mehr zeigen. Der Vf. glaubt, daſs bei einer gewissen Dicke der Membranen der Dampf infolge der geleisteten Arbeit so viel Wärme abgiebt, daſs auch die durch das krystalloide Salz hervorgebrachte Erhöhung für die Beobachtung wieder verschwindet. Der Kp. des wasserfreien A. wird durch Zusatz von Kaliumformiat, Kaliumacetat, Natriumheptylat, Kaliumheptylat, Natriumtaurinat, Natriummyristat, Natriumpalmitat und Natriumoleat erhöht, und zwar so, wie es dem einfachen Molekulargewicht der nicht dissociierten Salze entspricht. Die normale Siedepunktserhöhung des Kaliumoleats in A. wird sofort verkleinert, wenn man dem A. auch nur eine geringe Menge W. zusetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1584—96; 12/6. Heidelberg.)

BODLÄNDER.

F. Krafft, *Über die Krystallisationsbedingungen kolloidaler Salzlösungen.* Bei der Abkühlung der wsg. Lsgg. von Salzen der Fettsäuren scheiden sich konzentrisch krystallinische oder kugelförmige amorphe Massen ab, welche die Zus. der undissociierten Salze besitzen. Die Temperaturen, bei denen diese Abscheidung erfolgt, wurden vom Vf. beobachtet. Sie liegen um so tiefer, je verdünnter die Lsg. ist. Daſs sie tiefer liegen, als der F. des wasserfreien Salzes und bei geeigneten hohen Konzentrationen mit dem F. der freien SS. zusammenfallen, faſst der Vf. als Beweis dafür auf, daſs bei Abscheidung der Salze die hydrolytisch abgespaltene Säure erstarrt und die äquivalente Menge Alkali mitnimmt. Daſs auch aus den Lsgg. anderer Salze die Krystallisation bei tieferen Temperaturen erfolgt als das Schmelzen des wasserfreien Salzes, z. B. daſs salzsaures Anilin, dessen F. 194° ist, aus wss. Lsg. bei Temperaturen zwischen 44 u. —7° je nach der Konzentration der angewandten Lsg. krystallisiert, glaubt der Vf. in analoger Weise deuten zu müssen. Besondere Schlüsse über den Molekularzustand der Stoffe in Lsgg. und im festen Zustande zieht der Vf. daraus, daſs bei ungestörter Krystallisation sich oft kugelförmige oder warzenförmige Aggregate aus Lsgg. ausscheiden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1596—1608; 12/6. Heidelberg.) BODLÄNDER.

F. Krafft, *Über kolloidale Salze als Membranbildner beim Färbeprozeſs.* Das Färben besteht in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle in einer Ausscheidung kolloidaler, klebender und widerstandsfähiger Salze auf oder in der Faser. Farbstoffe mit niedrigem Molekulargewicht haben entweder keine oder nur schwache kolloidale Eigenschaften. Sie erhalten sie erst durch die Vereinigung mit kolloidalen Stoffen und färben demgemäſs auch nur in Ggw. kolloidaler Fixationsmittel. Von den Farbstoffen geben Methylviolett, Rosanilin, Chlorhydrat und Methylenblau in absolutem Alkohol das einfache Molekulargewicht ohne Andeutung einer Dissociation dieser Chloride. In W. ist die Siedepunktserhöhung durch diese Salze so, als wenn ihr Molekulargewicht verdoppelt wäre. Die kolloidale Natur der Beizen namentlich des Tannins und der basischen Salze von Thonerde und Eisenoxyd wurde durch besondere Versuche nachgewiesen, und es wurde ferner gezeigt, daſs die Verbb. von Farbstoffen mit Fixationsmitteln und Beizen kolloidal sind. Die direkt färbenden Baumwollfarbstoffe, Benzopurpurin, Benzazurin, Azoblau u. Diaminreinblau, erwiesen sich bei Diffusionsversuchen als Kolloide, während die Baumwolle direkt nicht echt färbenden Stoffe, Fuchsin, Methylenblau und Methylviolett, leicht durch Pergament hindurchgehen. Die Kolloide sind Stoffe, die zwischen Fl. u. festen Körpern stehen und dadurch befähigt sind, auf der Faser einen fest haftenden Überzug zu geben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1608—22. 12/6. Heidelberg.) Bodländer.

F. Krafft, *Über Vakuumdestillation und einige Regelmäſsigkeiten, welchen die in luftleeren Räumen erzeugten Flüssigkeiten und Dämpfe gehorchen.* Wenn man in den vom Vf. benutzten Vakuumröhren mit Hittorf'schen Elektroden als Anzeiger des hohen Vakuums Fll. sieden läſst, so scheidet sich der Dampf sehr scharf von dem darüber befindlichen Vakuum ab und zeigt auf $^1/_2$—1° genau die Siedetemper. der Fl. Je höher die Dampfsäule ist, um so mehr wird durch sie der Kp. erhöht. Die Erhöhung beträgt für 115 mm Höhenunterschied bei Laurinsäure 9,5° bei Palmitinsäure 15,7°, bei Elaïdinsäure 14°, ist also um so gröſser, je höher das Molekulargewicht ist. Bei n-Hexadekan und n-Dotriakontan, deren Molekulargewichte im Verhältnis 1 : 2 stehen, stehen auch die durch eine Dampfsäule von 110 mm bewirkten Siedepunktserhöhungen 18° und 36° im Verhältnis 1 : 2. Die Differenz zwischen F. u. Kp_{15}. bei Paraffinen steigt von 139,5° für Hexadekan mit dem Molekulargewicht auf 256,3 für Pentatriakontan. Die Differenz zwischen dem F. u. dem Kp_0. ist für die Normalparaffine $C_nH_{2n+2} = n \cdot 4,22°$, also z. B. beim Eikosan 84,4°. Bei den höheren Fettss. ist die Differenz für jedes Kohlenstoffatom 4,9° höher. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1623—35. 12/6. Heidelberg.) Bodländer.

Hector R. Carveth, *Die Zusammensetzung von gemischten Dämpfen.* Der Vf. beabsichtigt, die Theorie der fraktionierten Dest. auf breiterer Grundlage zu entwickeln, als dies bisher geschehen ist. Die bisher angewendeten Methoden zur Analyse des Dampfes hält der Vf. für ungenau und benutzt deshalb einen Apparat, welcher nach dem Prinzip konstruiert ist, daſs die entwickelten Dämpfe eines Flüssigkeitsgemisches von bekannter Zus. kondensiert und in einem Gefäſse gesammelt werden, welches in die Fl. eingetaucht werden kann. Durch Bestimmung des Kp. der kondensierten Dämpfe, wobei das Flüssigkeitsgemisch als Wärmequelle dient, kann die Zus. ermittelt werden, wenn die Kpp. der verschiedenen Gemenge bekannt sind. — Zur Bestimmung der Siedekurve von Gemischen mit leicht flüchtigen Komponenten findet der Vf. den App. von Beckmann nur unter besonderen Verhältnissen geeignet. Dagegen läſst sich eine Genauigkeit bis auf einige Zehntelgrade erzielen, wenn ein Kolben von 1 l Inhalt verwendet wird, welcher ca. 400 ccm Fl. enthält u. mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung steht.

An Aceton-Benzol u. CS_2-Benzolgemischen werden die Ergebnisse nach der oben angegebenen Methode mit denjenigen verglichen, welche nach Angaben von Brown

(J. Chem. Soc. London 35. 547), resp. nach einer Destilliermethode des Vf.'s erhalten wurden. Die Abweichungen bei Benutzung des App. vom Vf. liegen in der Richtung, daſs das Dampfgemisch reicher an der schwerer flüchtigen Substanz wird, da eine Einwirkung der aufsteigenden Dämpfe auf die kondensierten nicht vollständig auszuschlieſsen ist.

Es wird ferner auf die von MILLER (The Journ. of Physical Chem. 1. 633) angegebene Möglichkeit zur fraktionierten Trennung von solchen Körpern, welche ein Gemisch von konstanter Zusammensetzung b., hingewiesen. In einer späteren Abhandlung beabsichtigt der Vf., aus den gewonnenen Ergebnissen unter Annahme der Gültigkeit des HENRY'schen Gesetzes die Partialdrucke der Komponenten und aus diesen das Molekulargewicht der gelösten Stoffe abzuleiten. (The Journ. of Physical Chem. 3. 193—213. 23/6. Cornell University.) BÖTTGER.

Paul Saurel, *Über Maxwell's Theorem.* Die Abhandlung enthält einen auf Grundlage des GIBBS'schen Phasengesetzes geführten Beweis, daſs unter geeigneter Berücksichtigung des Vorzeichens die Summe von den zwischen den theoretischen und wirklichen Isothermen liegenden Flächen Null ist. (The Journ. of Physical Chem. 3. 214—16. 33/6. [23/1.] Bordeaux.) BÖTTGER.

Wilder D. Bancroft, *Ternäre Gemische IV.* Der Vf. verwertet ältere von WRIGHT u. anderen gewonnene Ergebnisse über die Verteilung eines dritten Metalles in zwei anderen (theoretisch) nicht mischbaren Metallen zur Prüfung der Anwendbarkeit des Verteilungssatzes auf diese Systeme. Es wird im besonderen die Frage erörtert, in welcher Beziehung das Löslichkeitsverhältnis zum Teilungsverhältnis steht. Der Vf. erwähnt, daſs beide für den Fall identisch sind, daſs das Teilungsverhältnis mit der Konz. sich nicht ändert, und der dritte Stoff ein fester Körper ist. Für den Fall, daſs dieser eine Fl. ist, wie in den Beispielen, ergiebt sich keine experimentell begründete Beziehung zwischen dem Teilungsverhältnis und den Molekulargewichten der teilweise mischbaren Metalle, welche bei unendlicher Verdünnung aus der Anwendung des RAOULT-VAN'T HOFF'schen Satzes abgeleitet wird. (The Journ. of Physical Chem. 3. 217—31. 23/6. Cornell University.) BÖTTGER.

Paul Saurel, *Ein Beweis von zwei Theoremen der Elektrostatik.* Der Beweis betrifft die Beziehung zwischen der Änderung der elektrischen Energie eines Systems von Punkten u. der von den elektrischen Kräften bei einer räumlichen Veränderung geleisteten Arbeit, wenn diese, resp. die Ladung oder das Potential gleich Null ist. (The Journ. of Physical Chem. 3. 232—33. 23/6. Université de Bordeaux.) BÖTTGER.

G. Massol, *Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten und den Molekulargewichten der normalen Säuren der Oxalsäurereihe.* Für die ungerade Reihe der norm. SS. der Oxalsäurereihe besteht die vom Vf. für die normalen Fettsäuren (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 865; C. 95. II. 861) ermittelte Beziehung, daſs die Vermehrung des Mol.-Gew. zunächst eine Verminderung des F. herbeiführt, daſs dann ein Minimum der FF. entsteht, und darauf die FF. mit dem Mol.-Gew. wieder höher werden. Jedes Glied der Reihe mit einer geraden Anzahl von C-Atomen zeigt einen höheren F., als die unmittelbar niedrigere oder höhere homologe S. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21. 578—80. 20/6.) HESSE.

G. Massol, *Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten und den Molekulargewichten der nicht normalen Säuren der Oxalsäurereihe.* Über die in analoger Weise wie vorher ermittelten Beziehungen von F. und Mol.-Gew. bei den nicht normalen SS. der Oxalsäurereihe teilt Vf. folgendes mit: Jede Gruppe dieser Säuren bildet zwei parallele Reihen, von denen die eine die Säuren mit einer geraden Anzahl von C-Atomen, die anderen die SS. mit einer ungeraden Anzahl von C-Atomen umfaſst.

Die FF. einer jeden Reihe erniedrigen sich bei Vergröſserung des Mol.-Gew. erst, erreichen dann ein Minimum und schlieſslich wieder ein Maximum, welches bei den Fettss. bei C_{17} zu liegen scheint. Das Minimum entspricht der Säure mit C_6 bei den einbasischen und den normalen zweibasischen SS. Bei den monosubstituierten Malonss. entspricht es den Gliedern, welche ein Alkyl mit C_6 als Seitenkette zeigen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 580—83. 20/6.) Hesse.

Anorganische Chemie.

James F. Norris u. **Arthur J. Franklin**, *Die Zusammensetzung des Jodstickstoffs und die Einwirkung des Jods auf fette Amine.* Bringt man die äther. Lsgg. von Triäthylamin und Jod bei — 3° zusammen, so scheidet sich ein *Perjodid* $(C_2H_5)_3NHJ \cdot J_2$ als Öl ab. Ein einfaches Additionsprod. wird nicht gebildet. Dagegen entsteht aus Tripropylamin ein *Additionsprodukt* $(C_3H_7)_3NJ_2$. Sekundäre und primäre Amine bilden keine Additionsprodd. Hiernach ist wahrscheinlich, daſs auch dem Jodstickstoff nicht die Formel eines Additionsprod. NH_3J_2, sondern die eines Substitutionsprod. NHJ_2 zukommt. Das beim Überleiten von trockenem Ammoniak über Jod entstehende nicht explosive Öl, dem die Formel NH_3J_2 ebenfalls zuerteilt wird, ist wahrscheinlich ein Gemisch von Ammoniumperjodid u. Jodstickstoff. (Amer. Chem. J. **21**. 499—509. Juni. [Februar]. Boston.) Posner.

E. Péchard, *Einwirkung von Jod auf Alkalien.* Mischt man NaOH mit einer Lsg. von J in NaJ-Lsg., so übt das J dreierlei Rkk. aus. Ein Teil reagiert nach der Gleichung:

$$J + NaOH = {}^1/_2 NaOJ + {}^1/_2 NaJ + {}^1/_2 H_2O.$$

Ein zweiter Teil bildet nach der Gleichung:

$$J + NaOH = {}^1/_6 NaJO_3 + {}^5/_6 NaJ + {}^1/_2 H_2.$$

Natriumjodat und ein dritter Teil Jod bleibt im freiem Zustande in der Lsg. Denn die alkal. Lsg. bläut Stärkekleister. Es stellt sich also in der Lsg. ein Gleichgewicht zwischen Jod, Natron, Hypojodid u. NaJ her. Man kann in einer solchen Lsg. die Mengen Jod bestimmen, welche den drei Anteilen entsprechen. Aus der Oxydationswirkung gegenüber Ferrosulfatlsg. ermittelt man die Mengen des freien und des als Hypojodit vorhandenen Jods. Die Gesamtmenge Jod ist leicht zu ermitteln und ebenso das freie Jod. Vf. hat auf diesem Wege die Zus. der unter verschiedenen Bedingungen gewonnenen Gemische ermittelt und gefunden, daſs die Menge des freien Jods sich mit der Menge der zugesetzten NaOH vermehrt. Bei einer Mischung von J + 2NaOH sind noch ca. 2% freies Jod vorhanden. Ebenso ist die Menge des Hypojodits der Menge der NaOH fast proportional.

Einfluſs der Temperatur: Von 0° bis 80° ändert sich die Menge des freien Jods nicht merklich, während die Menge des Hypojodids infolge der Umwandlung in Jodat schnell abnimmt, wenn die Temperat. erhöht wird. — Einfluſs der Zeit. Verss., welche nach 18, 36, 54 u. 84 Stunden angestellt wurden, bewiesen, daſs die Menge des freien Jods sich beim Stehen der Lsg. wenig ändert. Man kann also die drei Bestimmungen über die Zus. der Fl. machen, ohne befürchten zu müssen, daſs die Fl. mittlerweile ihre Zus. geändert hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1453 bis 1456. [12/6.*] Ecole Normale.) Hesse.

R. F. Weinland und **J. Alfa**, *Über fluorierte Phosphate, Sulfate, Selenate, Tellurate und Dithionate.* Vor einiger Zeit berichteten Weinland u. Lauenstein (Z. anorg. Ch. **20**. 30; C. **99**. I. 816) über den Ersatz von 1 Atom O durch 2 Atome F in den Alkalijodaten. Diese Unterss. fortsetzend, haben die Vff. nunmehr nach-

gewiesen, daſs bei den Phosphaten, Sulfaten, Selenaten, Telluraten und Dithionaten zwar nicht O-Atome, aber doch OH-Gruppen durch F substituiert werden können. — Über die Fluorphosphate, $\mathrm{P(OH)_2F(OMe)}$, und Fluorsulfate, $\mathrm{(MeO)_2F(OH)S}<^{O}_{O}>\mathrm{S(OH)_2F(OMe)}$, sind bereits (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 123; C. **98**. I. 599) einige Angaben veröffentlicht worden. Nachzutragen ist, daſs das *Monokaliummonofluorphosphat* und *Monorubidiummonofluorphosphat* auch durch Eintragen von 1 Mol. P_2O_5 in eine durch eine Kältemischung stark abgekühlte Lsg. von 2 Mol. KOH, bezw. RbOH in überschüssiger, 40%ig. HF, Konzentrieren der Fl. bei mäſsiger Wärme und Krystallisierenlassen im Exsikkator über Ätzkalk dargestellt werden können. *Monocäsiummonofluorphosphat*, erhalten durch Behandeln des Trockenrückstandes einer Lsg. von 2 Mol. Tricäsiumphosphat und 1 Mol. Cäsiumcarbonat mit 40%ig. HF wie oben, entspricht in den Eigenschaften und der Krystallform dem K-Salz.

Die Konstitution wird hier und im folgenden durch eine Anlagerung von HF an die betreffenden sauren oder neutralen Salze unter Aufrichtung doppelt gebundener O-Atome erklärt, wodurch die Fluorverbb. als mehr oder minder vollständig hydroxylierte Salze erscheinen, in denen eine oder mehrere OH-Gruppen durch HF ersetzt sind.

Fluorselenate: *Trikaliumdifluordiselenat*, $\mathrm{Se_2O_7F_2K_3H \cdot H_2O} = \mathrm{(MeO)_2F(OH)Se}<^{O}_{O}>\mathrm{Se(OH)_2F(OMe)}$, erhalten durch Eindunsten einer mäſsig konz. Lsg. von Kaliumselenat in überschüssiger, 40%ig. HF im Exsikkator über Ätzkalk. Gleicht in seiner Krystallform — die Krystalle sind sehr klein — und seinen Eigenschaften dem Kaliumfluorsulfat. *Trirubidiumdifluordiselenat*, $\mathrm{Se_2O_7F_2Rb_3H \cdot H_2O}$, dem K-Salz analog. *Ammoniummonofluorselenat*, $\mathrm{Se:O(OH)F(ONH_4)_2}$, erhalten wie das K-Salz, flache, denen des letzteren ähnliche Prismen. — Fluortellurate, $\mathrm{Te(OH)_4F_2(OMe)_2 \cdot 2H_2O}$: *Kaliumdifluortellurat*, erhalten durch Lösen des Trockenrückstandes einer Lsg. von 1 Mol. Tellurs. und 2 Mol. KOH in 40%ig. HF, Eindampfen der Fl. fast bis zur Sirupdicke und Eintragen von so viel KOH, daſs die Lsg. nicht mehr viel überschüssiges HF enthält. Das sich aus der h. Fl. beim Erkalten in Form eines schweren weiſsen Pulvers ausscheidende Kaliumdifluortellurat wird unter Zusatz von möglichst wenig W. durch Erwärmen wieder in Lsg. gebracht, aus der sich das Salz im Exsikkator über Ätzkalk in kleinen, monoklinen Krystallen abscheidet. Die Verb. ist swl. in W.; die Lsg. zers. sich beim Konzentrieren. *Rubidiumdifluortellurat*, dem K-Salz analog.

Fluordithionate: *Kaliumdifluordithionat*, $\mathrm{S_2O_6F_2K_2 \cdot 3H_2O} = \mathrm{(MeO)F(OH)_2S{-}S(OH)_2F(OMe)}$, scheidet sich aus einer in der Wärme gesättigten Lsg. von Kaliumdithionat in 40—60%ig. HF beim Erkalten in schönen Krystallen ab. Das Salz ist sehr unbeständig. *Rubidiumdifluordithionat*, dem K-Salz analog. *Cäsiummonofluordithionat*, $\mathrm{S_2O_5(OH)FCs_2 \cdot H_2O} = {}^{O}_{O}>\mathrm{S(CsO){-}S(OH)_2F(OCs)}$, entsteht in gleicher Weise wie das K- u. Rb-Salz, farbl., dicke, kleine Prismen, die etwas weniger unbeständig sind. — Die einzelnen Verbb. sind von H. ZIRNGIEBL einer krystallographischen Unters. unterzogen worden; bezüglich deren Einzelheiten vergl. das Original. (Z. anorg. Ch. **21**. 43—69. 21/6. [23/3.] München. Lab. für angew. Chemie d. kgl. Univ.) DÜSTERBEHN.

Walther Hempel, *Über die Absorption des Stickstoffs.* Die Abscheidung der Gase der Argongruppe durch Absorption des N erfolgt am besten durch ein Gemisch von 1 g fein verteiltem Mg, 5 g grob gepulvertem, frisch ausgeglühtem CaO u. 0,25 g Na in Stücken von etwa 1—2 mm Durchmesser. Eine vergleichende Unters. verschiedener Absorptionsmittel, bei der ein trockenes Gemisch aus atmosphärischem N

und Argon mit dem Absorptionsmittel in luftleer gepumpten Glasröhren bei der höchsten Temperatur, die sich mit einem gewöhnlichen Elementarofen erreichen läfst, zusammengebracht wurde, ergab folgende Resultate:

Angewandtes Absorptionsmittel	1 g Mg	1 g Li	1 g Mg 5 g CaO	1 g Mg 3 g CaO	1 g Mg 8 g CaO	5 g CaO 1 g Na	1 g Mg 5 g CaO 0,25 g Na	1 g Mg 5 g CaO 0,11 Li	1 g Mg 5 g CaO 0,1 g Na
Kubikzentimeter N in 1 Stunde absorbiert	14,5	73,5	122	50	31,4	0	326,2	228	287

(Z. anorg. Ch. **21**. 19—20. 21/6. [April]. Dresden. Anorg.-chem. Lab. der techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Felix Lengfeld, *Die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Siliciumchloride.* Löst man 7 g Siliciumtetrachlorid in 200 ccm Bzl. und fügt 5,6 g (8 Mol.) NH_3 in 800 ccm Bzl. hinzu, so fällt *Siliciumtetramid* $Si(NH_2)_4$ als weifser unbeständiger Nd. Dasselbe verliert leicht Ammoniak und liefert Siliciumdiimid. Der Nd. ist wahrscheinlich eine Mischung von $Si(NH_2)_4 + 4NH_4Cl$. Äthylamin (20 g) liefert in Lg.-Lsg. mit Siliciumtetrachlorid (9 g) *Siliciumtetraäthylamin*, $Si(NHC_2H_5)_4$. Farbloses Öl, Kp_{30}. 102°. Wird durch W. zers. (Amer. Chem. J. **21**. 531—37. Juni. Chikago. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

W. Popplewell Bloxam. *Die Hydrosulfide, Sulfide u. Polysulfide des Kaliums und Natriums.* Vf. zeigt, dafs zwischen der Behandlung der wss. Lsg. eines Sulfids und eines Hydrosulfids mit Schwefel ein wichtiger Unterschied ist. Fügt man Schwefel zu einer wässerigen Lösung von Kalium- oder Natriumsulfid, so bildet sich neben Polysulfid etwas Thiosulfat, und Schwefelwasserstoff wird entwickelt. Dies zeigt, dafs das Sulfid wenigstens teilweise in Hydroxyd u. Hydrosulfid hydrolysiert ist. Die Einw. von Schwefel auf die Lsg. der reinen Hydrosulfide liefert reine Polysulfide und Schwefelwasserstoff. Nach den bisher angegebenen Methoden können keine reinen Polysulfide erhalten werden, da eine Trennung von Polysulfid u. Thiosulfat nicht möglich ist. Vf. erhält folgende Hydrate des Kaliumsulfids: $K_2S\cdot 2H_2O$; $K_2S\cdot 5H_2O$; $K_2S\cdot 12H_2O$. Diese Salze können in einem Strom trockenen Wasserstoffs entwässert werden, u. Kaliumsulfid bleibt bei 560° beständig. Da $K_2S\cdot 5H_2O$ sämtliche 5 Mol. H_2O verliert, kann es nicht die Formel $KHS\cdot KHO\cdot 4H_2O$ haben. Natriumsulfid wurde als $Na_2S\cdot 9H_2O$ erhalten. Bei der Sättigung von Kalilauge mit H_2S entstehen Krystalle von der Zus. $2KHS\cdot H_2O$, welche ebenfalls entwässert werden können. Das Hydrosulfid ist bei 560° beständig. Die Umwandlung von Natriumsulfid in Hydrosulfid durch Schwefelwasserstoff geht nur bei bestimmten Konzentrationen u. Temperaturen vollständig vor sich. Es entstehen unter gewissen Bedingungen zwei Hydrate $NaHS\cdot 2H_2O$ u. $NaHS\cdot 3H_2O$, von denen das Letztere beständig ist. Durch Auflösen von Schwefel in mäfsig heifsen Lsgg. der Hydrosulfide wurden folgende Polysulfide erhalten: $K_4S_5\cdot 10H_2O$; $K_4S_8\cdot 6H_2O$; $K_4S_8\cdot 19H_2O$; $K_4S_9\cdot xH_2O$; $K_4S_{10}\cdot xH_2O$; K_4S_8 und K_4S_7. Vom Natrium wurde nur $Na_4S_9\cdot 14H_2O$ erhalten. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 146—47. 7/6.) POSNER.

de Forcrand, *Über die Oxydationswärme des Natriums.* Nach Besprechung der über diesen Gegenstand vorliegenden Unterss. teilt Vf. mit, dafs er die Lösungswärme des Na_2O, wegen der schwierigen Darstellungsweise des reinen Körpers mit einem Gemenge von $Na_2O + Na_2O_2$ von bekannter Zus. ermittelt hat. Da die Lösungswärme des Na_2O_2 bekannt ist, so läfst sich die des Na_2O berechnen. Ein

Gemenge von Na_2O + 0,86 Na_2O_2 wurde in HCl-haltigem W. gel. Es ergab sich eine Wärmeentw. von +141,72, bezw. 140,13 Cal. Hieraus berechnet man:

Na_2O + aq = +64,665, bezw. 63,066 Cal.,

im Mittel: +63,865 Cal. Diese Zahl ist viel gröfser als der von Beketoff ermittelte Wert: +54,766 Cal. Die Bildungswärme des Na_2O beträgt alsdann:

Na_2 (fest) +O (Gas) = Na_2O (fest) . . . +92,035 Cal.

(mit der Thomsen'schen Zahl: Na + aq = +43,45) und

Na_2 (fest) +O (Gas) = Na_2O (fest) . . . +89,935 Cal.

(mit der Zahl von Joannis: Na + aq = +42,40).

Im Mittel: +90,985 Cal. Diese Zahlen, welche bis auf 1°/₀ genau sind, zeigen, dafs die bisher angenommenen Werte um ca. $^1/_{10}$ zu hoch waren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1449—52. [12/6.*].) Hesse.

Paul Rohland, *Die Hydratation des Calciumoxyds.* Vf. hat den Einflufs verschiedener, in kleinen Mengen dem W. zugesetzter Stoffe auf die Hydratationsgeschwindigkeit reinen, durch achtstündiges Brennen von Marmor bei ca. 900° im Seger'schen Gasofen gewonnenen Ätzkalks studiert. In der folgenden Tabelle sind die untersuchten Körper in der Weise zusammengestellt, dafs ihre Wirkung auf die Bindungsgeschwindigkeit des CaO wenigstens in qualitativer Beziehung zum Ausdruck kommt. Am Anfang und Ende einer jeden Gruppenreihe stehen die in dieser Beziehung wirksamsten, sowohl nach der einen, wie nach der anderen Richtung hin; das Pluszeichen deutet die die Löschdauer verkürzende, das Minuszeichen die dieselbe verlängernde Eigenschaft und eine Null die Wirkungslosigkeit des betreffenden Stoffes an:

Anorganische Stoffe				Organische Stoffe	
HCl	+	$AlCl_3$	+	Essigsäure	+
HNO_3	+	$CaCl_2$	+	Na-Acetat	+
H_3BO_3	—	$BaCl_2$	+	Milchsäure	+
—		NaCl	0	Asparagin	+
NH_4OH	0	LiCl	0	Äthylalkohol	+
$Ca(OH)_2$	0	$KHCO_3$	0	Acetaldehyd	—
KOH	—	KNO_3	0	Glycerin	—
NaOH	—	$CaCrO_4$	—	Rohrzucker	—
—		$K_2Cr_2O_7$	—	Traubenzucker	—

Es ergiebt sich also, dafs die stark dissociierten SS. (H-Ione) die Löschdauer verkürzen, während die stark dissociierten Basen (OH-Ione) die Bindungsgeschwindigkeit verzögern. Bors. gehört allerdings zu den letzteren. Bei den Salzen scheint eine Beziehung zwischen der Konstitution u. der Wirkung nicht vorhanden zu sein. Unter den organischen Stoffen wirken die Körper mit viel Hydroxylgruppen im Molekül verlangsamend. Im allgemeinen jedoch läfst sich im voraus nicht entscheiden, ob überhaupt u. wie ein Stoff die Löschdauer des CaO beeinflussen wird. (Z. anorg. Ch. **21**. 28—36. 21/6.) Düsterbehn.

P. Melikoff u. **L. Pissarjewsky**, *Das Lanthanhyperoxyd.* Vollständig reines, weifses Lanthanoxyd, erhalten durch Reinigung des käuflichen Oxyds nach der Methode von v. Scheele (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 409; C. **99**. I. 771) wurde in das Nitrat verwandelt und aus der Lsg. desselben in Ggw. von H_2O_2 das *Lanthanhyperoxyd* durch KOH in Form eines weifsen, gelatinösen Nd. gefällt. Letzterer wurde abgesaugt, nach einander mit einer stark verd. H_2O_2-Lsg. u. W. gewaschen und auf Thonplatten getrocknet. Seine Analyse führte zu der Formel $La_2O_5 \cdot nH_2O$ oder

$HLaO_3 \cdot nH_2O$. Verd. H_2SO_4 und CO_2 zers. das Hyperoxyd unter B. von H_2O_2, konz. H_2SO_4 unter Entw. von ozonisiertem O. Beim Aufbewahren im Exsikkator über H_2SO_4 u. Natronkalk tritt bereits langsam Zers. unter O-Verlust ein; andererseits wird die Zers. selbst bei längerem Erwärmen der Substanz auf 200° nicht vollständig. Trotz der Zugehörigkeit des La zur Borgruppe besitzt also das Hyperoxyd, wie das Oxyd, basische Eigenschaften und ist nicht im stande, sich mit Basen zu Salzen zu vereinigen. (Z. anorg. Ch. **21**. 70—72. 21/6. Odessa. Univ.) DÜSTERBEHN.

Paul Rohland, *Über das Chromichlorid*. Vf. führt in einer eingehenden Erörterung der durch eine stark verd. Chromchlorürlsg. bewirkten Umwandlung des violetten Chromichlorids in das grüne Salz u. der dabei beobachteten Erscheinungen aus, dafs dieser Vorgang besser, als auf einen Reduktionsvorgang, auf eine Kontaktwirkung zurückgeführt wird. Bei der Prüfung anderer Chlorüre, wie $FeCl_2$, $SnCl_2$, auf ihr Verhalten in bezug auf diese Umwandlung ergab sich, dafs bei diesen Chlorüren von einer katalytischen Wirkung keine Rede sein kann, vielmehr mufs man hier die zur Umwandlung vom violetten in das grüne Chromichlorid, die auf dem Umwege der Reduktion erfolgt, theoretisch verlangte Menge zusetzen, um einen Erfolg zu erzielen. (Z. anorg. Ch. **21**. 37—42. 21/6.) DÜSTERBEHN.

A. Lange, *Über die chemische Einwirkung der flüssigen schwefligen Säure auf Eisen.* Die Z. f. angew. Ch. **1899**. 300; C. **99**. I. 961 ausgesprochene Vermutung, wasserhaltige flüssige SO_2 werde Eisen angreifen, hat sich thatsächlich bestätigt, wie die Unters. einer dem Kompressor einer SO_2-Maschine entnommene Masse bewies. Die SO_2 der Maschine enthielt aber wider Vermuten nur 0,2—0,45 % W., während der revidierende Ingenieur mitgeteilt hatte, dafs aus der Maschine öfters W. entfernt worden sei. Das erklärt sich daraus, dafs der Kondensator geradezu als Reinigungsapp. der SO_2 wirkt. Denn das aus der umlaufenden SO_2 mit dieser gleichzeitig kondensierte W. schwimmt auf der SO_2 oben auf. Die warme verflüssigte SO_2 kann zudem nicht so viel W. aufnehmen, als S. von 15°. Die S. wird aber aus dem unteren Teile des Kondensators abgezogen, ohne von neuem Gelegenheit zu haben, sich mit W. zu sättigen. Das kondensierte W. mufs aber von Zeit zu Zeit entfernt werden. Das Spiel ist nur möglich, wenn die Füllung reichlich ist. Ist zu wenig SO_2 vorhanden, so wird die S. u. das W. abgezogen, alsdann werden die Korrosionen leicht eintreten.

Im Anschlufs an die Ausführungen von HARPF (**99**. I. 313) hält Vf. die SCHÜTZENBERGER'sche Ansicht, es bilde sich zunächst hydroschwefligs. Eisenoxydul auch für richtig. Er hat zwar die hydroschweflige S. nie nachweisen können. Die gelbliche Färbung der technischen flüssigen SO_2 mufs nicht notwendig von hydroschwefliger S. herrühren, dürfte vielmehr meistens durch Ggw. von Schmieröl bedingt sein. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 595—97. 20/6. Nieder-Schöneweide.) WOY.

V. Thomas, *Über die Bleichlorobromide.* Wie Vf. durch fraktionierte Krystallisation beweist, ist das Chlorobromid, $3PbCl_2 \cdot PbBr_2$ (Seite 15), eine einheitliche chemische Verb. — Das Chlorobromid, PbBrCl (vgl. l. c.), ist am Licht beständig, l. in W. unter Zers., unl. in Eg., swl. in 95%igem A. Bei Einw. von HJ, HBr u. HCl entstehen die den SS. entsprechenden Haloidsalze. Durch reine HNO_3 wird das Chlorobromid leicht angegriffen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 532—34. 5/6.) HESSE.

Maurice François, *Einwirkung von Wasser auf Ammoniumquecksilberjodid und Kaliumquecksilberjodid.* Läfst man auf das in schönen Nadeln krystallisierende Ammoniumquecksilberjodid, $HgJ_2 \cdot NH_4J \cdot H_2O$, W. einwirken, so scheidet sich Merkurioxyd ab. Vf. zeigt, dafs die von einigen Chemikern angenommene B. der Verb.

$HgJ_2 \cdot 2NH_4J$ und die bei der entsprechenden Einw. von W. auf Kaliumquecksilberjodid, $HgJ_2 \cdot KJ \cdot 1^1/_2 H_2O$, vermutete B. von $HgJ_2 \cdot 2KJ$ nicht stattfindet. Es entstehen vielmehr NH_4J u. KJ, welche in Lsg. gehen, und die so entstehenden Lsgg. wirken auf HgJ_2 lösend ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1456—58. [12/6.*].) HESSE.

E. Rubenovitch, *Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Kupfer, Kupferoxydul und ammoniakalische Lösungen von Kupfersalzen.* Die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 270; C. **98**. II. 627) mitgeteilte Methode wurde vom Vf. benust, um die Einw. von Phosphorwasserstoff auf verschiedene Cu-Verbb. zu untersuchen. *Kupfer* wirkt erst bei 180—200° auf Phosphorwasserstoff unter B. von grauem *Kupferphosphür*, PCu_3, welches sich in reinem O langsam oxydiert, ein. Rotes *Kupferoxydul* schwärzt sich bei Einw. von PH_3 sofort, wobei dasselbe Kupferphosphür PCu_3 entsteht. Das Kupferphosphür, ein grauer, amorpher Körper, schm. in einem Glasrohr, bevor das Glas weich wird, ist l. in HNO_3 u. Bromw., konz. H_2SO_4 giebt mit dem PCu_3 in der Wärme SO_2 u. PH_3. — Auf wss. Lsg. von Cu-Salzen wirkt H_3P in verschiedener Weise ein. Auf Kupferchloridlsg. ist H_3P ohne Einw., Kupfersulfatlsgg. geben ein Phosphid, $P_2Cu_5 \cdot H_2O$, Kupferformiat u. -acetat eine sauerstoffhaltige Verb., PCu_3O. Auf ammoniakalische Lsgg. der Cu-Salze wirkt H_3P aber in gleicher Weise, u. zwar bei Luftabschlufs unter B. des oben beschriebenen Kupferphosphürs, ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1398—1401. [5/6.*] Fakultät der Wiss. Lab. von JOANNIS.) HESSE.

Alb. Colson, *Über das bei niederer Temperatur reduzierte Kupfer.* Erhitzt man Kupferoxyd in einem Glasrohr im Ölbade unter Einleiten eines H-Stromes auf 175°, so erhält man ein fein verteiltes Cu, welches mit einem Tropfen Br Feuer fängt und diese Eigenschaft beim Abkühlen auf —26°, beim Aufbewahren im Vakuum oder an trockener Luft beibehält, sie aber an feuchter Luft verliert. Das so gewonnene Kupfer ist mit gewöhnlichem Cu absolut identisch. Die besonderen Eigenschaften desselben sind nur der feinen Verteilung des Metalls zuzuschreiben. Wird das fein verteilte Kupfer, um es zusammenzuballen, in einer Stahlmatrize gehämmert, so erhält man poröse, zerbrechliche Scheiben, welche Brom absorbieren, ohne Feuer zu fangen. Die Verminderung der Porosität des Metalls allein genügt also, um die besonderen Eigenschaften des Metalls zu zerstören. Bei der gewöhnlich angewandten Methode zur Reduktion des Kupferoxyds bewirkt das auftretende Erglühen bereits ein Zusammenballen der Teilchen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1458 bis 1460. [12/6.*].) HESSE.

Sherard Cowper-Coles, *Notiz über die elektrolytische Abscheidung von Palladium.* Der elektrolytische Nd. von Palladium ist fast ebenso hart wie elektrolytisches Nickel und hat hellen Metallglanz. Der Vf. hat einen elektrolytischen Überzug von Palladium auf Silber zum Schutz und zur Vermehrung der Reflexion auf parabolischen Scheinwerfern mit gutem Erfolge angewandt. Es genügen 70—80 g auf den Quadratfufs. Am besten erfolgt die Abscheidung aus $1^0/_0$iger Lsg. von Palladiumammoniumchlorid bei etwa 24°, 4—5 Volt u. einer Stromdichte von 0,12 Amp. auf den Quadratfufs. Als Anode kann Kohle oder Palladium dienen. (Chem. News **79**. 280. 16/6.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

W. Ipatjew, *Über die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf organische Verbindungen mit einer Doppelbindung.* Ausgehend von der erfolgreichen Anwendung von Nitrosylchlorid bei der Charakterisierung der Gruppe $>C:C<$ in Terpenen

durch BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 442; C. **94**. I. 587) u. THIELE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 454; C. **94**. I. 581) u. den Unterss. von WALLACH (LIEBIG's Ann. **245**. 246; C. **88**. 854) über das Chlormethylisopropylketoxim hat Vf. die Einw. von NOCl auf Körper mit den Gruppen >C : CH—, >C : CH_2, —CH : CH— u. —HC : CH_2 untersucht. WALLACH's Unterss. zufolge erwartete er bei Körpern mit dem Komplex >C : CH— feste Reaktionsprodd., was auch eintraf. Ob die Rk. von BAYER und THIELE sich verallgemeinern läßt, und ob die fl. Einwirkungsprodd. von NOCl sich werden gut charakterisieren lassen, behält sich Vf. zu untersuchen vor.

Einwirkung von NOCl auf Äthylenkohlenwasserstoffe. — 1. Anlagerung von NOCl an gem-Dimethyläthyläthylen. Im Prinzip wurde die Methode WALLACH's (l. c.) befolgt. 2,8 ccm des KW-stoffes werden in 4 ccm Amylnitrit gelöst u. unter Kühlung tropfenweise 2,8 ccm rauchende HCl zugesetzt. Nach 24 Stdn. war die ganze M. erstarrt. Die aus Bzl. und Essigester umkrystallisierten Krystalle b. farblose Prismen vom F. 77—78°, welche ll. in Bzl., l. in A., swl. in Lg. sind. Der Körper ist ein Oxim; das Chlor spaltet er in alkoh. $AgNO_3$-Lsg. vollständig u. leicht ab. Demnach und nach der Elementaranalyse ist die Verb. *Chloräthylisopropylketoxim*, $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot C(C_2H_5) : NOH$. — 2. Die Einw. von NOCl auf gem-Diäthylmethyläthylen ergiebt *Chlor-gem-diäthylacetoxim*, $(C_2H_5)_2 \cdot CCl \cdot C(CH_3) : NOH$, schiefe Prismen aus h. Essigester vom F. 57—59°. — 3. Bei der Einw. von NOCl auf gem-Methyläthylmethyläthylen entsteht *Chlor-gem-methyläthylacetoxim*, $(CH_3)(C_2H_5)CCl \cdot C(CH_3) : NOH$, vom F. 66—67°. — 4. Einwirkung von NOCl auf Methylpropyläthylen und Diamylen. Bei ersterem KW-stoffe entstand, wie erwartet wurde, kein festes Reaktionsprod. Dasselbe geschah beim Diamylen, u. Vf. zweifelt daher an dem Vorhandensein der Gruppen >C : C< oder >C : CH— in demselben u. folglich an der Strukturformel BUTLEROW's (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **9**. 76), $(CH_3)_2C : C(CH_3) \cdot (C[CH_3]_2[C_2H_5])$. — 5. Einw. von NOCl auf Isopropyläthylen (gemeinsam mit **A. Ssolonina**) ergab ebenfalls nur fl. Prod.

Einwirkung von NOCl auf gem-bisubstituierte Allyläthyläther. (Vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 323; C. **99**. II. 17.) — 6. Aus 6 ccm gem-Dimethylallyläthyläther, 8 ccm Amylnitrit u. 5 ccm rauchender Salzs. entstand der *Ketonalkohol*, $(CH_3)_2CCl \cdot C(CH_2O \cdot C_2H_5) : NOH$, farblose Krystalle aus Essigester vom F. 79,5—80,5°. — 7. Aus gem-Diäthylallyläthyläther entsteht die *Verbindung* $(C_2H_5)_2 \cdot CCl \cdot C(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5) : NOH$, farblose Prismen vom F. 88—89°. — 8. Aus gem-Methyläthylallyläthyläther bildet sich die *Verbindung* $(CH_3)(C_2H_5)CCl \cdot C(CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5) : NOH$, vom F. 67—69°.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf gem-bisubstituierte Allylmalonsäureester. (Vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 323; C. **99**. II. 17.) — 9. Aus gem-Dimethylallylmalonsäureester entstanden schiefe Prismen aus Bzl. vom F. 85—87°, die *Verbindung* $(CH_3)_2CCl \cdot C(CH_2 \cdot CH[COOC_2H_5]_2) : NOH$. — 10. Aus gem-Diäthylallylmalonsäureester bildet sich eine *Verbindung* $(C_2H_5)_2CCl \cdot C(CH_2 . CH \cdot [CO_2C_2H_5]_2) : NOH$, Prismen aus Essigester vom F. 94—96°. Alle Verbb. 1—10 reduzieren mit HCl gekocht FEHLING'sche Lsg., sind also Oxime. Sämtliche Verbb. sind analysiert. — Es werden also krystallisierte Chlorisonitrosoverbb. nur bei Ggw. der Gruppe >C : CH— erhalten. Wie weit sich verallgemeinern läßt, stellt Vf. dahin, macht aber den Hinweis, daß krystallisierte Verbb. bei den Terpenen nur erhalten worden sind, falls die Gruppe >C : CH— vorhanden war. Die Rk. erfordert wenig Material, ist bequem und charakteristisch.

Die Ausgangsmaterialien. — 1. aus $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot C_2H_5$ (nach Vf. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 292; C. **98**. II. 472) dieses aus Dimethylpropylcarbinol (Vf. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**. 347; C. **96**. I. 835). — 2. Aus Triäthylcarbinol (A. SAYTZEFF, J. pr. Chem. **34**. 466; C. **87**. 145) nach Vf. (Journ. russ. phys.-chem.

Ges. **27.** 347; C. **96.** I. 835). — 4. Methylpropyläthylen nach LIEBIG's Ann. **135.** 141 enthält in geringer Menge Butyläthylen (WAGNER, Dissertation). — Diamylen, Kp. 154—156°, aus Dimethyläthylcarbinol und H_2SO_4. — 5. Aus dem Einwirkungsprod. von alkoh. Alkali auf Gärungsamyljodid und Reinigung mit H_2SO_4 nach WYSCHNEGRADSKI, Kp. 21—22,5°. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31.** 426—41. 14/6. St. Petersburg. Michael-Artillerieakademie.) DAUGE.

W. Ipatjew, *Über Nitrosate.* Vf. giebt eine historische Übersicht u. folg. Beitrag zur Aufklärung der Addition von N_2O_4 u. N_2O_3 an ungesättigte Verbb. Das *Nitrosat des gem-Dimethyläthyläthylens* wurde nach der Methode von WALLACH (LIEBIG's Ann. **248.** 162; C. **89.** I. 130) dargestellt. Zu 3 ccm des KW-stoffes, 6 ccm Essigs. u. 4,5 ccm Amylnitrit werden unter Kühlung 3 ccm HNO_3 von der D. 1,385 gefügt. Aus Bzl. ist der F. 105° (Zers.). Mit HCl gekocht, reduziert die Verb. FEHLING'sche Lsg., enthält also die Isonitrosogruppe. Ihre Struktur ist somit (I.):

$$\text{(I.)}\quad \underset{\displaystyle ONO_2}{(CH_3)_2C} \cdot \underset{\displaystyle \| \atop NOH}{C} \cdot CH_2 \cdot CH_3 \qquad \text{II.}\quad \underset{\displaystyle ONO_2}{(C_2H_5)_2C} \cdot \underset{\displaystyle \| \atop NOH}{C} \cdot CH_3 .$$

Mit Anilin in alkoh. Lsg. entsteht eine nicht näher untersuchte krystallinische Substanz. — *Nitrosat des gem-Diäthylmethylens* (II.) bildet aus h. Bzl., Prismen vom F. 80—81° (Zers.). Dieses Nitrosat wurde ins Nitrolanilid durch Erwärmen mit Anilin in alkoh. Lsg. verwandelt. Das *Nitrolanilid*, $C_7H_{13}(NHC_6H_5):NOH$, bildet farblose Prismen vom F. 123—124°, welche ll. in $CHCl_3$, Ä. und h. Alkohol sind. Das HCl-Salz ist $C_{17}H_{13}(NHC_6H_5 \cdot HCl):NOH$. Letzteres bildet in saurer Lsg. mit verd. KNO_2-Lsg. die krystallisierende *Verbindung* $C_7H_{13}(N[NO]C_6H_5):NOH$. Beim Erwärmen des HCl-Salzes mit HCl wird ein noch nicht näher untersuchtes Ketoanilid erhalten.

Nitrosat des gem-Methyläthylmethyläthylens (III.), $\underset{\displaystyle ONO_2}{(CH_3)(C_2H_5)C} \cdot \underset{\displaystyle \| \atop NOH}{C} \cdot CH_3$
hat aus Bzl. den F. 85° (Zers.).

Das entsprechende *Nitrolanilid*, $C_6H_{11}(NHC_6H_5):NOH$ bildet in Ä. u. h. A. ll. grofse, farblose Prismen vom F. 78—79°. Das HCl-Salz, durch welches hindurch das Nitrolanilid gereinigt wurde, hat die Zus. $C_{12}H_{18}N_2OHCl$. Aus letzterem entsteht durch KNO_2 eine Nitrosoverb., durch Kochen mit HCl ein Ketoanilid.

Bildung von Nitrosaten aus Äthylenkohlenwasserstoffen, welche den Komplex $>C:CH-$ nicht enthalten: Methylpropyläthylen mit der Gruppe $-HCl:CH-$ giebt ein Öl von der D. >1. — Die Nitrosate von gem-Methyläthyläthylen u. iso-Propyläthylen (in Gemeinschaft mit **A. Ssolonina** untersucht) waren Öle. — Diamylen bildet ebenfalls kein krystallinisches Nitrosat. Dagegen gem-Dimethylallylmalonsäureester ($>C:CH-$!) wiederum ein *Nitrosat* vom F. 104—105°, welches mit HCl gekocht FEHLING'sche Lsg. reduziert, also die Isonitrosogruppe enthält. Somit ist auch (vgl. vorstehendes Referat) die B. von krystallisierten Nitrosaten eine Rk. auf die Gruppe $>C:CH-$ und wahrscheinlich auch $>C:C<$ (CFR. DEMJANOW, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28.** 895). (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31.** 441—52. 14/6. St. Petersburg. Michael-Artillerieakademie.) DAUGE.

A. Reuter, *Krystallographische Untersuchung einiger organischer Verbindungen.* 1. *Magnesiumplatincyanür + 1 Glycerin* + $5H_2O$ entstand in Form heller Krystalle durch Zufall, als bei Herstellung optisch orientierter Schliffe dem Magnesiumplatincyanür des zarteren Schleifens wegen etwas Glycerin zugesetzt wurde. Formel: $MgPt(CN)_4 + 5H_2O + C_3H_8O_3$, nach derselben sind zwei Krystallw. durch Glycerin ersetzt worden. Zur Darst. ist Glycerin im Überschufs u. langsames Verdunsten notwendig. Monokline Nadeln, 0,965 406 : 1 : 0,492 440, ac = 85° 56′. Deutliche basale

Spaltbarkeit. — 2. *Tetramethylharnsäure*, $C_9H_{12}N_4O_3$. F. 223° (korr. 228°). Darsteller Fischer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3009). Monoklin, 1,788 733 : 1 : 1,914 394, ac = 61° 40′ 54″. Nach der b- oder c-Axe gestreckte, vollkommen klare, ungefärbte Krystalle mit vollkommener Spaltbarkeit nach der Basis u. dem Prisma. — 3. *α-Methylxylosid*, $C_5H_9O_5 \cdot CH_3$. F. 90—92°. Darsteller Fischer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 1158). In der 30fachen Menge h. Essigesters gelöst u. im Vakuum auskrystallisiert. Monokline, hemimorphe Nadeln, 1,277 208 : 1 : 0,801 990, ac = 68° 13′ 40″. Negative Doppelbrechung. — 4. *α-Methylgalaktosid*, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$. F. 110°. Darsteller Fischer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1155). Krystallisiert aus W. rhombisch, 0,622 543 : 1 : 1,741 807. Farblose, vollkommen durchsichtige, nicht gut entwickelte Krystalle. Positive Doppelbrechung. — 5. *α-Methylrhamnosid*, $C_6H_{11}O_5 \cdot CH_3$. F. 108—109°. Darsteller Fischer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 1159). Rhombisch, 0,620 5969 : 1 : 0,563 7105. Vollkommen klare, farblose, durchsichtige Krystalle mit unvollkommener Spaltbarkeit nach dem Makropinakoid. Negative Doppelbrechung. — 6. *Triacetondihydroxylaminanhydrid*, Formel 6. F. 101—102°. Darsteller Lehmann (Inaug.-Dissert. Berlin 1898). Aus Ä. Triklin, 0,747 2556 : 1 : 0,377 2244, bc = 94° 6′ 2″, ac = 104° 2′ 40″, ab = 85° 30′ 41″. An den vollkommen farblosen, klar durchsichtigen, nach (110) vollkommen spaltenden Krystallen herrschen meist die Prismenflächen vor. Starke positive Doppelbrechung. — 7. *Zinkdoppelsalz des Triacetondiaminchlorhydrats*, $C_9H_{20}N_2O \cdot 2HCl \cdot ZnCl_2$. F. 208°. Darsteller wie bei 6. Die Krystalle mit drei Krystallw sind monoklin, 1,492 300 : 1 : 1,320 4848, ac = 56° 32′ 40″. Mäſsigstarke positive Doppelbrechung. — 8. *Anisbenztolhydroxylamin*, Formel 8. F. 133—134°. Dar-

6. $$C_9H_{18}N_2O_2 = \begin{array}{l}(CH_3)_2-C-CH_2-CO-CH_2-C-(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad\;\; NH\text{———}O\text{———}NH\end{array}$$

8. $$C_7H_7O \cdot C\left<\begin{array}{l}NO \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ O \cdot CO \cdot C_7H_7\end{array}\right.$$

9. $$C_7H_7C\left<\begin{array}{l}NO(COC_7H_7O) \\ OH\end{array}\right.$$

steller wie bei den drei folgenden Rogner (Inaug.-Dissert. Königsberg 1895). Monoklin, 1,670 183 : 1 : 1,976 563, ac = 82° 39′. An den Krystallen herrscht die Basis gewöhnlich vor. — 9. *Tolanishydroxamsäure*, Formel 9. F. 155°. Monoklin, 0,849 9853 : 1 : 0,504 1971, ac = 72° 18′ 53″. In der Prismenzone schlecht entwickelte Nadeln, farblos, vollkommen durchsichtig, wenig vollkommene Spaltbarkeit nach {$\bar{1}$11}, starke positive Doppelbrechung. — 10. *Anistolhydroxamsäure*, Formel 10. F. 146°. Monoklin, 0,404 8604 : 1 : 0,975 9459, ac = 79° 17′ 47″. Tafeln nach der Basis, ebenso vollkommene Spaltbarkeit. Ziemlich energische positive Doppelbrechung. — 11. *Tolanisbenzhydroxylamin*, Formel 11. F. 146°. Monoklin, 1,176 622 : 1 : 1,125 092, ac = 79° 29′ 20″. Die kleinen, klar durchsichtigen, schwach weingelben Krystalle besitzen starken Glanz, vollkommene basale Spaltbarkeit u. starke negative Doppelbrechung. —

10. $$C_7H_7O \cdot C\left<\begin{array}{l}NO(CO \cdot C_7H_7) \\ OH\end{array}\right.$$

11. $$C_7H_7C\left<\begin{array}{l}NO(CO \cdot C_7H_7O) \\ O \cdot (CO \cdot C_6H_5)\end{array}\right.$$

12. *Brommesakonsaures Zink*, $C_5H_3BrO_4Zn + 8H_2O$ (Ber. Dtsch chem. Ges. **27**. 1853). Das W. entweicht bei 120—150° ebenso auch über konz. Schwefels. Monoklin, 1,417 160 : 1 : 0,858 584, ac = 87° 44′ 1″. Kurze Prismen von rhombischem Habitus, leicht verwitternd, nicht eben gute Spaltbarkeit nach {100}. (N. Jahrb. f. Mineral. **1899**. I. 155—215. Homburg v. d. Höhe.) Hazard.

W. Markownikoff, *Einwirkung von Salpetersäure und Nitroschwefelsäure auf verschiedene Grenzkohlenwasserstoffe.* (Ergänzung zu Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 47; C. **99**. I. 1064.) Im allgemeinen sind die Wasserstoff- und anderen elementaren Atome der zusammengesetzten Moleküle desto schwächer gebunden und um so austauschfähiger, je mehr sie dem Einfluſs der anderen Atome, mit welchen

sie sich in direktem oder indirektem Zusammenhang befinden, unterworfen sind; deshalb sind tertiäre H-Atome fast immer leichter ersetzbar, als sekundäre u. diese wiederum leichter, als primäre. — Dem entspricht, dafs tertiäre Paraffine und Polymethylene durch Salpeters. leichter oxydiert werden, bezw. überhaupt reaktionsfähiger sind, als KW-stoffe von normaler Struktur. Die Paraffine der Typen $R_2CH \cdot CHR_2$ und $R \cdot CHR_2$ werden von Salpetersäure der D. 1,535 bei 0° nur langsam, bei wenig höherer Temperatur jedoch sehr energisch unter B. von Essigs., CO_2, etwas Oxals. u. in einigen Fällen auch Bernsteins., angegriffen. Aus *Diisobutyl*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2.CH(CH_3)_2$, entstand ferner *Isobuttersäure*, $(CH_3)_2CH \cdot COOH$, u. eine bei 87—88° schm. Nitroverb., welche vielleicht mit dem *Trinitrodiisobutyl*, $(CH_3)_2C(NO_2) \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, (F. 91°) von FRANCIS u. YOUNG (J. Chem. Soc. London **73**. 907; C. **99**. I. 178. 411) identisch ist. — *Diisoamyl* lieferte bei der gleichen Rk. eine höhere Fetts. und krystallinische tertiäre Nitroderivate, von welchen das *Trinitrodimethylpropylmethan*, $(CH_3)_2C(NO_2) \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, (Nadeln vom F. 95°), analysiert wurde. — Die normalen Paraffine sind gegen Salpeters. bei gewöhnlicher Temperatur recht beständig; das Isoparaffin *Trimethyläthylmethan*, $(CH_3)_3C(C_2H_5)$ (vgl. das folg. Ref.) ist gegen diese S. weniger widerstandsfähig, als das isomere normale Hexan. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1441—45. 12/6. [3/5.]; J. pr. Ch. [2] **59**. 556—72. Univ.-Lab. Moskau. — C. **99**. I. 1064.) STELZNER.

W. Markownikoff, *Über die quarternären Paraffine CR_4*. Aus der Fraktion 50—51° der Naphta liefs sich nach dreimaliger Behandlung mit Salpetersäure der D. 1,235 bei 100° u. Kochen mit einer S. der D. 1,4 ein KW-stoff C_6H_{14} isolieren, der sich als *Trimethyläthylmethan*, $(CH_3)_3C \cdot C_2H_5$, erwies und identisch ist mit dem von YOUNG (J. Chem. Soc. London **73**. 907; C. **99**. I. 178. 411) aus amerikanischer Naphta und von GORIAÏNOFF (LIEBIG's Ann. **165**. 107) aus Butyljodid u. Zinkäthyl erhaltenen Prod. Der gleiche KW-stoff liegt vermutlich auch in dem von SIMANOWITSCH (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 38) aus Isobutyljodid u. $Zn(C_2H_5)_2$ dargestellten Körper vor. D^0_0. 0,6646; Kp_{789}. 48,5°. — *Trimethyl-α-nitroäthylmethan*, $(CH_3)_3C \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$. Krystallin., sehr flüchtige M. von campherähnlichem Geruch, F. 40°, Kp_{748}. 167,5—167,8°; leicht sublimierbar; sll. in PAe., A. — Giebt bei der Reduktion mit Sn + HCl das auch aus Pinakolinoxim, $(CH_3)_3C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$, erhältliche *Trimethyl-α-aminoäthylmethan*, $(CH_3)_3C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, vom Kp. 101,5 bis 102,5°. — Chlorhydrat. In W. sll. Nädelchen, die bei 245° noch nicht schm. — Pt-Salz. Vierseitige orange Prismen oder glänzende, würfelähnliche Krystalle; sll. in W., A. — Au-Salz, $C_6H_{13} \cdot NH_2 \cdot HAuCl_4$. Gelbe Nädelchen, die bei 186—187° schm. und sich von 196° an zers. — *Pinakolinoxim*, $C_6H_{13}NO$. Prismen aus W.; Tafeln aus PAe., F. 77—78°, Kp_{748}. 171,6°; leicht flüchtig; l. in W.; ll. in A., PAe. — Aus den gasförmigen Anteilen der Naphta wurde das bei 9° siedende *Tetramethylmethan*, $C(CH_3)_4$, isoliert, welches gegen konz. Salpeters. recht beständig ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1445—49. 12/6. [8/5.] Univ.-Lab. Moskau.) STELZNER.

V. Grignard, *Über einen neuen Kohlenwasserstoff des Methylhexenin-2,3,5*. Der KW-stoff wird erhalten, wenn die bei Einw. von PCl_5 auf Methylhexenon-2,3,5 entstehende *Monochlorverbindung*, $C_7H_{11}Cl$, Kp_{45}. 85°, und *Dichlorverbindung*, $C_7H_{12}Cl_2$, Kp_{45}. 94—99°, mit KOH erhitzt werden. Das *Methyl-2-hexen-3-in-5*, $(CH_3)_2CH \cdot CH : CH \cdot C \vdots CH$, hat Kp_{80}. 60—80°, Kp_{750}. 117—120°, giebt mit ammoniakal. Kupferchlorür eine gelbe *Verbindung*, $(C_7H_9)_2Cu_2 + H_2O$, und mit BÉHAL'schem Reagens die *Verbindung* $C_7H_9Ag \cdot AgNO_3$, welche beim Erhitzen detoniert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 574—75. 20/6. Lyon. Univ.-Lab.) HESSE.

V. Grignard, *Über das Methylheptenin-2,4,6 und das Methylheptatrien-2,4,5,6*. Werden 115 g synthetisches Methylheptenon (BARBIER und BOUVEAULT, C. r. d.

l'Acad. des sciences **118.** 198; C. **94.** I. 459) mit 220 g PCl_5 behandelt, so erhält man ein Gemenge der *Monochlorverbindung*, $C_8H_{13}Cl$, Kp_{10}. 70—85°, u. der *Dichlorverbindung*, $C_8H_{14}Cl_2$, Kp_{10}. 90—105°. Beim Erhitzen der Monochlorverb. mit KOH entstehen zwei KW-stoffe: das *Methyl-2-hepten-4-in-6*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C ⋮ CH$, Kp_{750}. 126—129°, giebt mit ammoniakal. Kupferchlorürlsg. eine gelbe Kupferverb. $(C_8H_{11})_2Cu_2 + H_2O$, und mit BÉHAL'schem Reagens weiſse Blättchen von der Formel $C_8H_{11}Ag \cdot NO_3Ag$, welche beim Erhitzen detonieren. Auſser dem Methylheptenin entsteht noch ein zweiter KW-stoff, welchem wahrscheinlich die Formel $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : C : C : CH_2$ zukommt, u. welcher daher als *Methyl-2-heptatrien-4,5,6* zu bezeichnen ist. Dieser KW-stoff wird durch Einw. von ammoniakalischer Kupferchlorürlsg. von dem beigemengten Isomeren befreit, hat Kp_{80}. 77—82°, giebt weder mit Kupferchlorür, noch mit BÉHAL'schem Reagens eine Verb., aber mit Sublimat in wss.-alkoh. Lsg. einen weiſsen Nd. Wird letzterer KW-stoff mit Kalium im Rohr auf 110—20° erhitzt, so entsteht die Kaliumverb. des Methylheptenins. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21.** 576—78. 20/6. Lyon. Univ.-Lab.) HESSE.

N. Speranski, *Zur Frage über die Hydrogenation des Allylalkohols.* TOLLENS ist es weder in saurer, noch alkal. Lsg. gelungen, Allylalkohol mittels nascierendem H zu Propylalkohol zu reduzieren (LIEBIG's Ann. **156.** 159; C. **70.** 5). E. LINNEMANN ist dieses nur in saurer Lsg. gelungen. Vf. mischte 25%ige KOH-Lsg. in doppelt theoretisch erforderlicher Menge mit Allylalkohol u. fügte dazu Aluminiumspäne. Nach fünf Tagen, während derer beständig gekühlt wurde, war der Geruch des Allylalkohols fast verschwunden. Die Reaktionsm. wurde destilliert und mit K_2CO_3 ausgesalzen. Die letzten Spuren Allylalkohol wurden aus dem entstandenen Prod. durch Bromieren in CCl_4-Lsg. und nachfolgendes Fraktionieren entfernt. Eine Reihe von physikalischen Konstanten und chemischen Rkk. beweisen, daſs normaler Propylalkohol entstanden war. Die Ausbeute betrug etwa 15%. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31.** 423—26. 14/6. [15/3.] St. Petersburg.) DAUGE.

A. Brjuchonenko, *Über den Einfluſs der Elemente auf die optische Aktivität des Amylradikals.* Zu der in der Überschrift genannten Arbeit (J. pr. Chem. [2] **59.** 45; C. **99.** I. 521) bringt Vf. einige Korrekturen. (J. pr. Chem. [2] **59.** 596.) POSNER.

A. Béhal, *Über die gemischten Anhydride der Ameisensäure.* Mischt man Ameisens. mit Essigsäureanhydrid, so entsteht unter Wärmeentw. ein gemischtes Anhydrid, welches durch Fraktionieren, Schütteln der an dem Anhydrid reichsten Fraktionen mit PAe. (in welchem Essigs. und Essigsäureanhydrid l., der gemischte Anhydrid und Ameisens. unl. sind) und Fraktionieren der unteren Schicht rein gewonnen werden kann. Das *gemischte Anhydrid der Ameisensäure und Essigsäure*, $CH_3 \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{C} \cdot O \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{C} \cdot H$, ist eine stark riechende Fl., Kp_{17}. 29°, Kp. 105—120°, wird durch Einw. von Na-Acetat, Chinolin, Pyridin, Dimethylanilin etc. unter B. von CO und Essigs. zers. Mit primären, sekundären und tertiären AA. reagiert das Anhydrid unter B. der betreffenden Ameisenester, ohne daſs eine Spur des Essigester entsteht. Gegenüber NH_3, primären und sekundären Aminen verhält sich das Anhydrid in gleicher Weise. Mit NH_3 in äth. Lsg. entsteht Formamid, mit anderen Basen die entsprechenden Verbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128.** 1460—63. [12/6.*].) HESSE.

W. Miller und **A. Tschitschkin**, *Über Azelon.* MAGER (LIEBIG's Ann. **275.** 363; C. **93.** II. 422) hat bei der Dest. von azelaïns. Kalk ein Keton von der Zus. des Azelons erhalten, welches jedoch bei der Oxydation keine Korks. ergab. Vff. haben unter verschiedenen Bedingungen die D. des Azelons aus azelaïnsaurem Kalk

erprobt. Azelon entsteht bei der trockenen Dest. von Azelaïns. und der gleichen Menge Natronkalk in kleinen Portionen. Das Rohprod. ist noch unreiner, als dasjenige aus den niederen Homologen, u. enthält viel niedere Ketone. Seine Reinigung gelingt durch das Oxim hindurch. Die Fraktionen geben alsdann auch Vereinigungsprodd. mit Natriumbisulfit. Die Anteile zwischen 180—200° geben dem Azelon entsprechende Zahlen der Elementaranalyse, aber erst die Fraktionen oberhalb 200° geben bei der Oxydation mit rauch. HNO_3 Korks. Dieser Rk. nach liegt der Kp. des Azelons nahe bei 205°, was auch mit dem Kp. der Homolgen gut übereinstimmt. In den niedriger siedenden Prodd. wurde kein aromatischer KW-stoff (wie beim Suberon) gefunden. Die gasförmigen Anteile der Dest. bildeten in Br geleitet als Hauptprod. *Erythrenbromid*, $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2Br$, neben Äthylen und Propylenbromid. — Ein Vers. der Darst. des Azelons analog Dieckmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 102; C. **94**. I. 414) war von negativem Erfolg. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 414—21. 14/6. Moskau. Chem. Univ.-Lab. Abt. Prof. Markownikoff's.)

Dauge.

W. Miller, *Azelaïnsäurediäthylester*. Vf. erzielt eine hohe Ausbeute (ca. 77%), wenn er auf 1 Mol. freier Azelaïns. 3 Mol. A. und $^1/_{20}$% H_2SO_4 nimmt u. 20 Stdn. erwärmt. Dichte, farblose, angenehm riechende Fl. vom Kp. 291—292° ohne Zers. Stoppe giebt 360° unter Zers. $D^0{}_0$. 0,99060, $D^{15}{}_0$. 0,9766. Erwärmt man kürzere Zeit, so ist noch saurer Ester vorhanden. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 421—23. 14/6. [12/3.] Moskau. Univ.-Lab. Abt. Prof. Markownikoff's.) Dauge.

Ossian Aschan, *Über die Bildung der Adipinsäure aus der um 80° siedenden Naphtenfraktion des russischen Petroleumäthers*. Die um 80° sd. Anteile des Petroleumäthers von Baku lassen sich durch sorgfältiges Fraktionieren an *Hexamethylen*, C_6H_{12}, stark anreichern u. sind dann, wie auch Markownikoff kürzlich (Liebig's Ann. **302**. 34; C. **98**. II. 578) gezeigt hat, eine ergiebige Quelle für die Darst. der bisher sehr schwer zugänglichen *Adipinsäure*, $HOOC\cdot(CH_2)_4\cdot COOH$. Die nötige Oxydation bewirkte der Vf. in der Art, dafs er die Naphta der $D^{15}{}_{15}$. 0,752 mit der 10-fachen Menge Salpeters. vom spez. Gew. 1,42 50—60 Stdn. in einer Retorte in Berührung liefs, dann auf $^1/_4$—$^1/_5$ abdestillierte und eindampfte. Ausbeute 17—18 g S. aus 100 g KW-stoff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1769—72. 26/6. [10/6.] Univ.-Lab. Helsingfors.) Stelzner.

Arthur Rosenheim, *Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren. IV. Mitteilung.* Um festzustellen, inwieweit in einem Mischsalze die Komplexität des Anions von der wechselnden Affinitätsgröfse des in das Salz einzuführenden Kations abhängig ist, hat **Max Platsch** die Umsetzungen der in der zweiten Mitteilung (Z. anorg. Ch. **11**. 175; C. **96**. I. 838) beschriebenen aluminium-, chrom- und eisenoxalsauren Alkalien mit Metallchloriden studiert.

1. Umsetzungen der Aluminiumoxalate: Zu den bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführten Umsetzungen diente das Salz $Al(COO\cdot COONH_4)_3 + 2^1/_2H_2O$. Diese vollzogen sich nur mit $BaCl_2$ und $SrCl_2$ und ergaben dabei die Salze $Al(C_2O_4)_3BaNH_4 + 2H_2O$, swl., seidenglänzende, weifse, sich in h. W. zers. Nadeln, und $Al(C_2O_4)_3SrNH_4 + 5H_2O$, noch unbeständiger als das Ba-Salz. Die Umsetzungen mit $CaCl_2$, $MgCl_2$ und $ZnCl_2$ gelangen nicht, ebensowenig die mit $FeCl_2$ und $FeCl_3$ angestellten Verss.; es trat hier ein vollständiger Zerfall des Komplexes ein. Auch bei den Umsetzungen mit den Salzen der Metalle, wie Co, Ni u. Cu, erfolgte Zers. des komplexen Anions $Al(C_2O_4)_3$, jedoch ist hier der Reaktionsverlauf komplizierter, im wesentlichen wie folgt:

$$2Al(C_2O_4NH_4)_3 + 3CoCl_2 = 2C_2O_4 : Al(C_2O_4NH_4) + CoC_2O_4 + CoNH_4Cl_3 + 3NH_4Cl.$$

Es entsteht also hierbei das komplexe Ammoniumthonerdeoxalat C_2O_4 : Al(COO·COONH$_4$) + $2^1/_2 H_2O$.

2. Umsetzungen der Chromoxalate: A. Einw. auf das blaue Ammoniumchromoxalat, Cr(COO·COONH$_4$)$_3$ + $3H_2O$. Die Umsetzungen verliefen wie beim Al-Salz. Erhalten wurden die Salze (Cr[C_2O_4]$_3$)$_2$Ba$_3$ + $14H_2O$, blaugrüne, verfilzte Nadeln, und Cr(C_2O_4)$_3$SrNH$_4$ + $5H_2O$. Umsetzungen mit $CaCl_2$, $MgCl_2$ und $ZnCl_2$ gelangen auch hier bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei —15° entstand eine kleine Menge eines in Nadeln krystallisierenden Ca-Salzes, vermutlich von der Zus. Cr(C_2O_4)$_3$CaNH$_4$. Die Umsetzungen mit $CoCl_2$, $NiCl_2$ und $CuCl_2$ verliefen auch hier in gleicher Weise und führten zur B. des roten Ammoniumchromoxalates C_2O_4 : Cr (COO·COONH$_4$). Abweichend hiervon verhält sich das $CdCl_2$, das ein Salz von der Zus. Cr(C_2O_4)$_3$CdNH$_4$ + $10H_2O$, tiefblaue, prismatische Krystalle, bildet. — B. Einw. auf das rote Kaliumchromoxalat, C_2O_4 : Cr(COO·COOK) + $5H_2O$. Die Umsetzungen mit $BaCl_2$ und $SrCl_2$ führten, gleichviel ob bei 50—60° oder bei gewöhnlicher Temperatur, zu den Salzen Cr(C_2O_4)$_3$BaK + $2H_2O$, blaugrüne Krystallnadeln, u. Cr(C_2O_4)$_3$SrK + $4H_2O$, blaue, wohl ausgebildete Nadeln. Die Umsetzung verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$3C_2O_4:(C_2O_4K) + 2BaCl_2 = 2Cr(C_2O_4)_3BaK + CrCl_3 + KCl.$$

Umsetzungen mit $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CuCl_2$, $CdCl_2$ etc. verliefen vollständig ergebnislos.

3. Umsetzungen der Eisenoxalate: Als Ausgangsmaterial diente das Salz Fe(COO·COONH$_4$)$_3$ + $3H_2O$. Die Umsetzungen mit $BaCl_2$ und $SrCl_2$ führten zu den Salzen: (Fe[C_2O_4]$_3$)$_2$Ba$_3$ + $22H_2O$, grüngelbe Nadeln, und Fe(C_2O_4)$_3$SrNH$_4$ + $6H_2O$, ebenfalls gelbgrüne Nadeln. Die Umsetzungen mit den übrigen Metallchloriden gelangen auch hier nicht.

Die bei den obigen Verss. erhaltenen Resultate zeigen, daſs thatsächlich die komplexen Anionen der Al-, Cr- und Fe-Alkalioxalate mit schwach elektropositiven Kationen Salze nicht bilden. Es wird also durch diese Resultate im wesentlichen bestätigt, daſs innerhalb des komplexen Anions schwach komplexsaurer Salze Zers. eintritt, sobald dasselbe mit Kationen von niedriger Zersetzungsspannung zusammentritt.

Nachträge: 1. Einige molybdänoxalsaure und vanadinoxalsaure Salze (von **Hermann Itzig**). Es gelang, die in der ersten Mitteilung (C. **93**. II. 65 und 525) als nicht krystallisierend bezeichneten Natriummolybdänoxalate neuerdings in wohl chrakterisierter Form zu isolieren, und zwar sind dies folgende Salze: C_2O_4 : MoO(ONa)$_2$ + $3H_2O$, ll., weiſse, in einander verwachsene Nadeln. C_2O_4(MoO$_2$·ONa)$_2$ + $6H_2O$, weiſse mkr. Krystalle. Ferner sind nachzutragen die Salze (MoO$_3$$C_2O_4$)Ba + $3^1/_2H_2O$, weiſse Krystallnadeln, l. in W. von 50°; die Lsg. zers. sich beim Stehen oder beim Erwärmen auf höhere Temperatur. V_2O_3(C_2O_4)$_4$Ba$_3$ + $15H_2O$, gelbe, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln, swl. in k. W.

2. Die äquivalente Leitfähigkeit der komplexen oxalsauren Salze (von **Ivan Koppel**). Die in der zweiten Mitteilung (C. **96**. I. 891) angegebenen, mit einem den Anforderungen der heutigen Forschung nicht mehr entsprechenden App. gemessenen Leitfähigkeiten sind neuerdings vom Vf. für eine Reihe der Salze für die OSTWALD'schen Verdünnungen bei 25° genau bestimmt worden. (Z. anorg. Ch. **21**. 1—18. 21/6. [6/4.] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) DÜSTERBEHN.

William A. Bone und **C. H. G. Sprankling**, *Die symmetrische Diisopropylbernsteinsäure.* Durch Einw. von Isopropylbromid auf Natriumisopropylcyanbernsteinsäureester und Hydrolyse der so erhaltenen Verb. entstehen zwei isomere symmetrische *Diisopropylbernsteinsäuren.* Trans-Säure. F. 226°; unl. in Bzl. Dissociationskonstante $K = 0{,}0108$. Cis-Säure. F. 171—172°; l. in h. Bzl. $K = 0{,}2255$.

Beide SS. liefern mit Acetylchlorid flüssige Anhydride. Diese geben beim Auflösen in Natronlauge die Salze der ursprünglichen Säuren. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Trans-Anhydrid in Cis-Anhydrid übergeführt. Die SS. gleichen also in ihrem Verhalten völlig den Dimethylbernsteinss. Die Ca-Salze beider SS. sind wl. in W. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 149. 7/6.) Posner.

Augustin Durand, *Über ein niederes Homologes der Citronensäure.* Natriumoxalessigester, $C_2H_5\cdot CO_2\cdot CO(Na)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, aus 4 g Na nach dem Verf. von Wislicenus (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 3225) bereitet, wird in absol. Ä. gel., mit 9 g KCN und 15 g reiner HCl versetzt. Nach 24 Stdn. wird der Ä. abgetrieben. Das hierbei als Rückstand erhaltene Cyanhydrin, $C_2H_5\cdot CO_2\cdot C(OH)(CN)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, giebt beim Verseifen die *Säure* $CO_2H\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, deren Ca-Salz mit $5^1/_2$ Mol. Krystallwasser krystallisiert und in W. l. ist. — Zn-Salz, weifses Pulver. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1525—27. [19/6.*] Marseille. Fakultät der Wiss.) Hesse.

Georges Léser, *Cyklische Isomerisation von Acetylmethylheptenon.* Werden 100 g Acetylmethylheptenon in 600 g 80%ig. H_2SO_4 aufgelöst, nach 2 Stdn. mit W. verdünnt und der mit Ä. erhaltene Extrakt fraktioniert, so erhält man das isomere *Acetyl-gem-dimethylcyklohexanon*, $CH_3\cdot CO\cdot CH<\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot CH_2\\ CH_2\text{———}CO\end{matrix}>CH_2$, durchdringend, wenig angenehm riechendes Öl, Kp_{12}. 110—111°, verbindet sich nicht mit Cu-Acetat, ist unl. in Alkalien, alkoh. Lsg. wird von $FeCl_3$ violettrot gefärbt. — *Semicarbazon des Acetyl-gem-dimethylcyklohexanons*, $C_{11}H_{19}N_3O_2$, F. 168°. — Bei der Einw. von wss. KOH wird das Diketon in Essigs. und *gem-Dimethylcyklohexanon*, Kp. 173—174°, gespalten. — Das Semicarbazon desselben hat F. 198°. — Mit alkoh. KOH giebt das Diketon die *Ketonsäure*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, Kp_{30}. 190 bis 191°. — Oxim dieser Ketons. hat F. 101—101,5°. — Semicarbazon, $C_{11}H_{21}N_3O_3$, F. 161°. — Werden 18 g dieser Ketons. zu einem Gemisch von 48 g Br, 500 g Eis, 500 g W. und so viel NaOH, dafs Entfärbung der Lsg. stattfindet, gegeben, so wird sie unter B. von Bromoform zu *normaler gem-Dimethylpimelinsäure*, $C_9H_{16}O_4$, lange Prismen, F. 104°, oxydiert. — Bei der Dest. dieser S. mit Natronkalk entsteht dasselbe Keton, wie bei der Einw. von wss. KOH auf das Diketon. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 546—49. 5/6. Lyon. Lab. v. Barbier.) Hesse.

Edm. Jandrier, *Über einige Farbreaktionen der Oxycellulosen.* Einige Zentigramme eines Phenols werden mit 1—2 ccm einer Fl., welche die Oxycellulosen in Lsg. oder Suspension enthält, versetzt, und dann wird vorsichtig 1 ccm reine, von Nitrosoverbb. freie H_2SO_4 zugefügt. Es entsteht meist schon durch die Reaktionstemperatur veranlafst, sicher aber bei mäfsigem Erhitzen an der Trennungsebene der beiden Fll. eine nach der Natur des Phenols wechselnde Färbung: Gewöhnliches Phenol giebt eine goldgelbe, α-Naphtol eine violette, β-Naphtol und Hydrochinon eine braune, Resorcin eine gelbbraune, Menthol und Thymol eine rosenrote, Galluss. eine grüne, Morphin und Codeïn eine violette Färbung etc. Diese nach der Konzentration der Oxycellulose etwas wechselnden Färbungen sind den unter den gleichen Bedingungen mit Aldehydzuckern, Gummiarabicumlsg. und Formaldehydlsgg. entstehenden Farbenrkk. analog. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1407—8. [5/6.*].) Hesse.

Léo. Vignon, *Einwirkung von Kali auf Oxynitrocellulose.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 597—99. 20/6. — C. **99**. I. 24.) Hesse.

Léo. Vignon, *Oxycelluloseosazone.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 600—2. 20/6. — C. **99**. I. 1162.) Hesse.

Franz Feist u. **W. Molz**, *Synthese einiger Furfuranderivate.* Als entsprechend der von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1474; C. **90**. II. 50) mit dem Acetessigester durchgeführten Rk., ein Gemisch von Chloraceton u. Acetondicarbonsäureester der Einw. von NH_3 unterworfen wurde, zeigte es sich, dafs nur wenig des erwarteten Pyrrolderivates (I.) gebildet wurde, dafs vielmehr der Acetondicarbonester mit dem Chloraceton vorwiegend in der Enolform reagiert und das NH_3 lediglich HCl-abspaltend wirkt:

$$\begin{matrix} C_2H_5O_2C\cdot CH \\ C_2H_5O_2C.CH_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot OH \end{matrix} + \begin{matrix} CO\cdot CH_3 \\ Cl\cdot \overset{|}{C}H_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5O_2C\cdot C—C\cdot CH_3 \\ C_2H_5O_2C\cdot CH_2\overset{\|}{C}.O.\overset{\|}{C}H \end{matrix} + \begin{matrix} H_2O \\ HCl \end{matrix}.$$

Der erhaltene *2-Methylfurfuran-4-essig-3-carbonsäurediäthylester* (Kp_{25}. 177—179°) giebt bei der Verseifung mit Alkali ein durch Ä. trennbares Gemisch einer Esters. und einer Dicarbons. Letztere (Nadeln vom F. 196,5°) ist *2-Methylfurfuran-4-essig-3-dicarbonsäure*, da sie beim Erhitzen unter Verlust von CO_2 in die von FEIST (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 755; C. **93**. I. 934) durch Einw. von Brom und W. auf Dimethylcumalins. bereits erhaltene *2-4-Dimethylfurfuran-3-carbonsäure* (II.) vom F. 122°

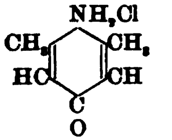
$$\text{I.}\ \begin{matrix} CH—C\cdot CO_2C_2H_5 \\ CH_3\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{C}\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5 \end{matrix} \qquad \text{II.}\ \begin{matrix} CH_3\cdot C——C\cdot COOH \\ H\overset{\|}{C}\cdot O\cdot C\cdot \overset{\|}{C}H\cdot CH_3 \end{matrix}$$

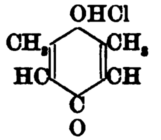
$$\text{III.}\ \begin{matrix} CH_3\cdot C——C\cdot CO_2C_2H_5 \\ H\overset{\|}{C}\cdot O\cdot \overset{\|}{C}CH_2.COOH \end{matrix}.$$

überging. — Die in Ä. leichter l. Estersäure mufs der *2-Methylfurfuran-4-essigsäure-3-carbonsäureäthylester* (III.) sein, dann die in glänzenden, nach C. RIVA triklinen Krystallen vom F. 109° sich abscheidende Substanz liefert beim Erhitzen einen Monocarbonsäureester, aus welchem durch Verseifen ebenfalls die 2,4-Dimethylfurfuran-3-carbons. hervorging. — Dafs bei der Kondensation von Acetondicarbonester mit Chloraceton und NH_3 sich in der That, wenn auch nur in geringer Menge die Verb. I. bildet, liefs sich wie folgt nachweisen. Das durch Dampfdestillation von dem Furfuranderivat befreite Reaktionsprod. gab bei der alkal. Verseifung sehr säureempfindliche Pyrrolcarbonss., die beim Erhitzen *2-5-Dimethylpyrrol* lieferten. — Durch die gleichzeitige Entstehung eines 2,4-Dimethylfurfuran- und eines 2,5-Dimethylpyrrolabkömmlings ist des weiteren erwiesen, dafs das Chloraceton einerseits mit der Methylengruppe der Ketoform und andererseits mit der Hydroxylgruppe der Enolform des Acetondicarbonesters reagiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1766—69. 26./6. [3/6.] Chem.-analyt. Lab. d. Eidgenöss. Polytechnikums. Zürich.) STELZNER.

G. André, *Über den Furfuralkohol.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 583—86. 20/6. — C. **99**. I. 1162.) HESSE.

J. N. Collie und **Thomas Tickle**, *Die Salze des Dimethylpyrons und die Vierwertigkeit des Sauerstoffs.* Die Vff. haben eine Reihe von Salzen des Dimethylpyrons mit verschiedenen SS. untersucht. Es entstehen die krystallisierbaren Salze. Chlorhydrat, Bromhydrat, Jodhydrat, Nitrat, Oxalat, Tartrat, Chloracetat, Salicylat, Pikrat, u. Chloroplatinat. Alle diese Verbb. sind durch direkte Addition der S. ohne Austritt von W. entstanden. Sie zerfallen in sehr verd. wss. Lsg. in Dimethylpyron u. S. Ihre Konstitution mufs der der Stickstoffsalze analog sein:





Der Sauerstoff mufs daher als vierwertiges Element vorhanden sein. Ebenso wie z. B. die Salze stickstoffhaltiger Basen als Derivate von NH_4OH, kann Dimethylpyron als Derivat des *Oxoniumhydrats*, OH_3OH, betrachtet werden. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 148. 7/6.) POSNER.

P. Petrenko-Kritschenko, *Über Tetrahydropyronverbindungen.* Vf. untersuchte die Kondensation von Acetondicarbons. u. ihres Methylesters mit aromatischen Aldehyden (vgl. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**. 371; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 994 u. 2051; C. **96**. I. 1094. u. II. 821). Bei der Kondensation der S. mit Methyl-, resp. Äthylsalicylaldehyd und Benzaldehyd erhielt Vf. Tetrahydropyronss. von folgendem Typus:

$HO_2C\cdot CH\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2H$
$RCH\cdot O\cdot CHR$, wobei $R = o\text{-}C_6H_4OCH_3$, $o\text{-}C_6H_4OC_2H_5$ und C_6H_5 ist.

Diese unbeständigen β-Ketoss. gehen unter CO_2-Abspaltung in die entsprechenden Hydropyrone über. Letztere sind ebenfalls unbeständig und verwandeln sich unter Aufspaltung des Ringes und H_2O-Abspaltung in ungesättigte Ketone $RHC:C\cdot CO\cdot CH:CHR$. Die Rk. vollzieht sich beim Kochen in alkoh. Lsg. unter Zusatz von einigen Tropfen HCl, HNO_3 oder H_2SO_4; schwieriger bei $CH_3\cdot CO_2H$. Eg. u. Essigsäureanhydrid bewirken diese Rk. nicht, ebensowenig das Kochen ohne Säurezusatz. Daher ist wohl die Bildung:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot CO\cdot CH_2 \\ RCH\cdot O\cdot CHR \end{matrix} + HX = \begin{matrix} CH_2\cdot CO\cdot CH_2 \\ RCH(OH)\quad RCHX \end{matrix} = \begin{matrix} CH\cdot CO\cdot CH \\ CHR\qquad CHR \end{matrix} + HX + H_2O$$

anzunehmen.

Hydropyrone, in welchen je eines der beiden (nach obigem Schema der oberen) H-Atome durch andere Gruppen ersetzt sind, zeigen diese Rk. nicht.

Acetondicarbons. und m-, resp. p-Nitrobenzaldehyd, sowie m-Chlorbenzaldehyd geben Verbb. mit offenen Ketten: m- und p-Dinitrobenzalaceton und m-Dichlordibenzalaceton. — Acetondicarbonsäuremethylester mit Benzaldehyd giebt ausschliefslich (I.); derselbe Ester mit Methylsalicylaldehyd bildet (II.) und $(C_6H_4OCH_3)\cdot CH:C(CO_2CH_3)C\cdot CO\cdot C(CO_2CH_3):CH(C_6H_4OCH_3)$.

I. $\begin{matrix} H_3CO_2C\cdot CH\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} CO_2CH_3\cdot CH\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2CH_3 \\ CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH\cdot O\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3 \end{matrix}$

Letztere beiden Rkk. erklärt Vf. durch die Schemata:

1. $\begin{matrix} (CO_2H)HC\cdot CO\cdot CH(CO_2H) \\ RHC\cdot OH\quad HO\cdot CHR \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} (CO_2H)HC\cdot CO\cdot CH(CO_2H) \\ RHC\cdot O\cdot CHR \end{matrix}$

2. $\begin{matrix} (CO_2H)HC\cdot CO\cdot CH(CO_2H) \\ (OH)HCR\quad RCH(OH) \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} (CO_2H)HC\cdot CO\cdot CH(CO_2H) \\ HCR\quad RCH \end{matrix}$

Vf. weist auf den Unterschied zwischen $\begin{matrix} CH_2\cdot CO\cdot CH_2 \\ RCH\cdot O\cdot CHR \end{matrix}$ und dem β-Hexylen- u. γ-Pentylenoxyd Lipp's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 3282; **22**. 2567; C. **89**. II. 909) hin. Diese spalten unter obigen Bedingungen den Ring nicht auf. Gegen H_2O u. NH_3 sind alle drei gleich beständig.

Experimenteller Teil. Kondensation von Acetondicarbonsäure mit Methylsalicylaldehyd. 2 Mol. Aldehyd u. 1 Mol. S. wurden mit dem gleichen Vol. Essigs. übergossen und unter Kühlung mit HCl gesättigt. Nach einem Tag war die ganze M. erstarrt. Die Krystalle sind *Di-o-dimethoxydiphenyltetrahydropyrondicarbonsäure* (III.). Sie sind unl. in W., zwl. in Ä., Essigs., k. A., etwas leichter in h. A. F. bei langsamem Erwärmen ca. 140°, bei schnellem ca. 170°. Mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. entsteht eine rote Färbung. Die Salze sind sehr unbeständig. Diese Eigenschaft dient zur Darst. von Hydropyron (bequemer als durch Erwärmen der S.). Die S. wird im Überschufs von NH_3 gelöst und die Lsg. verdampft. Es entsteht *Di-o-dimethoxydiphenyltetrahydropyron* (IV.) vom F. 170°. Unl. in W., sl. in

A., leichter in Bzl. Beim Kochen mit etwas HCl (siehe oben) entsteht hieraus das *ungesättigte Keton*, $C_6H_4OCH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4OCH_3$, vom F. 123° aus wss. A. Es ist in W. unl., ll. in h. A. — Diese Verb. bildet mit Br in $CHCl_3$-Lsg. die *Verbindung* $C_{19}H_{18}O_3Br_4$ vom F. 197° (aus $CHCl_3$ + A.).

III.

$CO_2H \cdot CH \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2H$

$C_6H_4OCH_3 \cdot CH \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_4OCH_3$

IV.

$CH_2 \cdot CO \cdot CH_2$

$C_6H_4OCH_3 \cdot CH \cdot O \cdot CH \cdot C_6H_4OCH_3$

Kondensation von Acetondicarbonsäure mit Äthylsalicylaldehyd. Wie vorher wurde erhalten *Di-o-diäthoxydiphenyltetrahydropyrondicarbonsäure* (V.). Weifse Krystalle, welche unl. in W., sl. in Ä., Bzl., k. A., leichter l. in h. A. sind. $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. giebt eine Rotfärbung. Der F. bei langsamem Erwärmen ist 140°, bei schnellem 170°. — *Di-o-diäthyldiphenyltetrahydropyron* (VI.), bildet weifse

V.

$(CO_2H)CH \cdot CO \cdot CH(CO_2H)$

$C_6H_4OC_2H_5 \cdot CH \cdot O \cdot HC \cdot C_6H_4OC_2H_5$

VI.

$CH_2 \cdot CO \cdot CH_2$

$C_6H_4OC_2H_5 \cdot CH \cdot O \cdot HC \cdot C_6H_4OC_2H_5$

Krystalle vom F. 126°, welche unl. in W., sl. in k. A., leichter l. in h. A. sind. — Das *ungesättigte Keton*, $C_6H_4OC_2H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4OC_2H_5$, hat den F. 88° und ist unl. in W., l. in A., Ä., ll. in h. A. Diese Verb. ist nach TAMMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18.** 1968) durch Kondensation von Aceton mit Derivaten von aromatischen Oxyaldehyden nicht darstellbar.

Kondensation von Acetondicarbonsäure mit Benzaldehyd (zusammen mit **D. Plotnikow**). 1 Tl. S. und 3 Tle. Benzaldehyd werden mit HCl gesättigt. Die mit Soda alkal. gemachte Lsg. wird mit Ä. vom Benzaldehydrest gereinigt. Beim Ansäuern entsteht die ölige *Säure* (VII.). Sie giebt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. Rotfärbung und ist sehr unbeständig. Unter CO_2-Verlust bildet sich eine kryst. M. von *Diphenyltetrahydropyron* (VIII.). Nadelförmige Krystalle aus A. vom F. 130°. Unl.

VII. $CO_2H \cdot CH \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2H$

$C_6H_5 \cdot CH \cdot O \cdot HC \cdot C_6H_5$

VIII. $CH_2 \cdot CO \cdot CH_2$

$C_6H_5 \cdot CH \cdot O \cdot HC \cdot C_6H_5$

in W., sl. in k. A., ll. in h. A. und Bzl. In der Mutterlauge findet sich *Dibenzalaceton*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. Diese Verb. bildet sich fast quantitativ beim Kochen obigen Hydropyrons mit einigen Tropfen HCl.

Kondensation von Acetondicarbonsäure mit m-Nitrobenzaldehyd. Hierbei entsteht unter den früheren Bedingungen *m-Dinitrodibenzalaceton*, $C_6H_4NO_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4NO_2$, gelbliche Krystalle aus Essigsäureanhydrid, welche unl. in W. und den gewöhnlichen Lösungsmitteln sind. F. 237°. Die nach der Methode von CLAISEN direkt aus Aceton dargestellte Verb. ist mit dieser identisch.

Kondensation von Acetondicarbonsäure mit p-Nitrobenzaldehyd. (In Gemeinschaft mit **M. Bloch.**) Unter den geschilderten Bedingungen entstand hier eine *Säure* (IX.), welche unl. in W., ll. in A. ist. $FeCl_3$ reagiert wie vorher. Beim Erwärmen verliert die S. leicht CO_2 und bildet *p-Dinitrodibenzalaceton*, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH \cdot C_6H_4NO_2$. Aus Essigsäureanhydrid gelbliche Krystalle vom F. 248°, welche ebenfalls identisch mit einer direkt aus Aceton dargestellten Verb. sind. Diese Verb. kann auch aus $m\text{-}NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot COCH_3$ (BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16.** 1968) dargestellt werden.

Kondensation von Acetondicarbonsäure mit m-Chlorbenzaldehyd. (Gemeinsam mit **M. Bloch.**) Die entstandene S. wurde nicht näher untersucht. Auf dem Wasserbade erhitzt, spaltete sie CO_2 ab, u. es entstand *m-Dichlordibenzalaceton*,

$ClC_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4Cl$, welches den F. 123° zeigt und unl. in W., ll. in A. ist. — Br zur Chloroformlsg. des Ketons gefügt, bildet die *Verbindung* $C_{17}H_{12}ClOBr_4$ vom F. 186°. Unl. in W., sl. in A., l. in $CHCl_3$. Die erstere Verb. bildet sich aus Aceton und m-Chlorbenzaldehyd in wss.-alkoh. Lsg.

Kondensation von Acetondicarbonsäuremethylester mit Benzaldehyd und Methylsalicylaldehyd. (In Gemeinschaft mit **K. Poppel.**) Mit Benzaldehyd bildet sich schon beim Einleiten von HCl Krystalle der *Verbindung* (X.)

$$\text{IX.}\quad \begin{array}{l} CO_2H\cdot CH \;\cdot\; CO \;\cdot\; CH\cdot CO_2H \\ C_6H_4NO_2\cdot CH(OH)\;(HO)HC\cdot C_6H_4NO_2 \end{array} \qquad \text{X.}\quad \begin{array}{l} CH_3\cdot CO_2\cdot CH\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH\cdot O\cdot HC\cdot C_6H_5 \end{array}$$

vom F. 194°, welche unl. in W., sl. in A., l. in $CHCl_3$ sind. Auch hier giebt $FeCl_3$ die rote Färbung. — Bei der Rk. mit Methylsalicylaldehyd bilden sich Krystalle vom F. 120—150°, welche unl. in W., sl. in A. und Bzl. sind. Aus Benzollsg. mit Lg. partiell gefällt und aus A. umkrystallisiert, entstanden zwei Fraktionen vom F. 150 bis 153° und F. 171—175°. Letzterer Körper ist die *Verbindnng* (XI.). Mit $FeCl_3$

$$\text{XI.}\quad \begin{array}{l} CO_2CH_3\cdot CH\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2CH_3 \\ CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH\cdot O\cdot HC\cdot C_6H_4\cdot CH_3O \end{array}$$

giebt er Rotfärbung. Der Körper vom F. 150—153° stellt die *Verb.* $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C(CH_3CO_2)CO\cdot C(CO_2CH_3) : CH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$ vor. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 453—71. 14/6. [7/4.] Odessa Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

C. Loring Jackson u. **Waldemar Koch.** *Über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Tribromdinitrobenzol.* Die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit war die Konstitutionsbestimmung des *Dinitroresorcindiäthylesters* vom F. 133°, der bei der Einw. von Natriumäthylat auf Tribromdinitrobenzol entsteht. Derselbe liefert bei der Verseifung das Dinitroresorcin vom F. 212,5°, dem die Konstitution $(OH)_2^{1,5}(NO_2)_2^{2,4}$ zukommen soll. Dafs dies richtig ist, wird durch die Umwandlung in Diimidoresorcin und dann in Dioxychinon, welches seinerseits mit Salpeters. p-Dinitrodioxychinon liefert, was nur mit der symmetrischen Struktur des Dinitroresorcins vereinbar ist. Das im Tribromdinitrobenzol durch Wasserstoff ersetzte Brom mufs also das zwischen den Nitrogruppen stehende sein. Zugleich werden die bei der genannten Rk. aufserdem entstehenden Prodd. näher untersucht. Die Darst. des symmetrischen Tribromdinitrobenzols vom F. 192° geschah so, dafs in eine Lsg. von Anilin in stark verd. Salzs. ein mit Bromdampf gesättigter Luftstrom eingeblasen wurde. Das entstehende Tribromanilin wurde in A.-Bzl.-Lsg. mit Schwefels. und Natriumnitrit in Tribrombenzol umgewandelt und dieses bei gelinder Hitze mit rauchender Salpeters. nitriert. Das Prod. hat die Konstitution $Br_3^{1,3,5}(NO_2)_2^{2,4}$

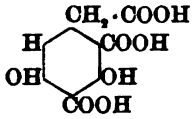
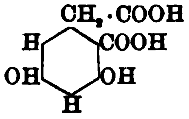
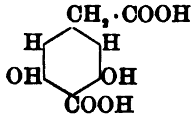
Löst man 40 g der Verb. in 80 ccm Bzl., fügt die Lsg. von 6,8 g Na in 180 ccm A. hinzu u. erhitzt 10 Min. auf 70°, so wird beim Behandeln des durch freiwilliges Verdunsten erhaltenen Rückstandes mit W. als unl. Rückstand *Dinitroresorcindiäthyläther* vom F. 133° erhalten, der durch Auskochen mit Lg. gereinigt wird. Aus dem Lg. wird gewonnen *Bromdinitroresorcindiäthyläther*, $C_6HBr^5(NO_2)_2^{2,4}(OC_2H_5)_2^{1,3}$. Weifse Nadeln aus Lg. F. 92°; ll. in Bzl., Ä. Chlf., Eg.; swl. in k. A. und Lg.; unl. in W. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat liefert er Dinitrophloroglucintriäthyläther. Aufserdem war noch etwas *Bromdinitroresorcindiäthyläther* vom F. 184° und eine nicht aufgeklärte Verb. vom F. 112° entstanden.

Läfst man die gleiche Mischung 5 Tage in der Kälte stehen, so bildet sich hauptsächlich Bromdinitroresorcindiäthyläther und daneben *Dinitrophloroglucintriäthyläther.* In der wss. Lsg. findet sich *Dinitroresorcinmonoäthyläther*, $C_6H_2(OH)(OC_2H_5)(NO_2)_2$ vom F. 77°. (Wohl identisch mit dem von ARONHEIM Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**.

32). Derselbe liefert ein gelbes Ba-Salz $[C_6H_2OC_2H_5 \cdot (NO_2)_2O]_2Ba + 2H_2O$. Außerdem war in dieser Lsg. noch etwas Tribromnitrophenol vom F. 89—90° enthalten. (Amer. Chem. J. **21**. 510—28. Juni. Chem. Lab. d. Harvard College.) POSNER.

Alex Mac Kenzie, *Aktive und inaktive Phenylalkyloxyessigsäure*. Der Ersatz des alkoh. Wasserstoffs in aktiver Äpfel-, Milch- und Weins. durch Alkylgruppen verursacht ein Anwachsen der optischen Aktivität. Es wird untersucht, ob der gleiche Ersatz auch in der höher aktiven Mandels. den gleichen Effekt hat. Für die Darst. der aktiven alkylierten Mandelss. wurde die Methode von PURDIE u. PITKEATHLY (J. Chem. Soc. London **75**. 157; C. **99**. I. 779) benutzt. Vorversuche mit inaktivem Mandelsäureester zeigten, dafs Phenylalkyloxyessigsäureester entstehen. Es wurde praktischer gefunden freie Mandels. mit Silberoxyd u. Jodalkyl zu behandeln. Bei der Einw. von Silberoxyd u. Jodäthyl auf l-Mandels. wurde ein Gemisch der Ester von l-Mandels. und l-Phenyläthoxyessigs. erhalten. Die SS. wurden nach der Verseifung getrennt. Die *l-Phenyläthoxyessigsäure* u. ihr Na- u. Ba-Salz wurden optisch untersucht. *l-Phenylmethoxyessigsäure* ist krystallinisch. F. 63—64°. Das Na-Salz ist wl. in W. *l-Phenylpropyloxyessigsäure*. Inaktives Öl. *l-Phenylisopropyloxyessigsäure*. Krystallinisch und aktiv. Das molekulare Drehungsvermögen der l-Phenylmethoxyessigs. ist höher als das der l-Mandels. für äquivalente Konzentrationen. Die Drehung nimmt mit der Verdünnung ab u. erreicht bei den leicht dissociierten Salzen ein Minimum. Die freie S. ist in $^1/_{50}$-Normallsg. zu 18% dissociiert u. zeigt kein Minimum. Die Drehungen der Äthoxy- u. Isopropyloxy-SS. sind beträchtlich niedriger, als die der l-Mandels. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 149—50. 7/6.) POSNER.

David Smiles Jerdan, *Die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters: Die Konstitution des Orcintricarbonsäureesters*. Die durch Einw. von Natrium auf Acetondicarbonsäureester entstehenden schon beschriebenen Kondensationsprodd., der Orcintricarbonsäuretriäthylester u. das Lakton $C_{12}H_{10}O_7$ können auch mit Natriumäthylat in alkoh. Lsg. erhalten werden. Kleine Quantitäten einer Anzahl von Metallen oder ihrer Oxyde bewirken die Kondensation grofser Mengen des Acetondicarbonsäureesters.

I. 
II. 
III. 

Bei der Einw. von Magnesium auf Acetondicarbonsäureester bei Ggw. von Chloressigsäureester wurde ein neues Kondensationsprod. $C_{14}H_{18}O_8$ vom F. 141° erhalten, das als *Orcintricarbonsäurediäthylester* identifiziert wurde. Aus den Orcintricarbonsäureestern entstehen zwei Orcindicarbonsäuren (II. und III.). Die Orcintricarbons. mufs daher die Konstitution I. haben. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 151—52. 7/6.) POSNER.

Joh. Pinnow, *Zur Darstellung des α-Dinitrodimethylanilins*. Läfst man auf Dimethylanilin ein Gemisch von verd. Salpeters. und viel Schwefels. (vgl. PINNOW, SCHUSTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1053; C. **96**. I. 1165) einwirken, so krystallisieren etwa 60% *α-(2,4-)Dinitrodimethylanilin*, $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$, heraus, während gegen 40% o-Nitrodimethylanilin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, in Lsg. bleiben. Diese Base, welche P. FRIEDLÄNDER kürzlich (Monatshefte f. Chemie **19**. 633; C. **99**. I. 610) auch auf anderem Wege erhalten hat, ist ein rotes Öl. — Pikrat, $C_8H_{10}N_2O_2.C_6H_3N_3O_7$.

I. $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N}{>}CH$ II. $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N}{>}C \cdot CH_3$

Hellgelbe Prismen und Nadeln aus A.; F. 102—103,5°; sll. in Aceton; ll. in h. A., Ä. — Die Reduktion des Nitrokörpers mit Sn + HCl ergiebt, neben einer chlor-

haltigen Substanz u. etwas *N-Methylbenzimidazol (I)*, *o-Aminodimethylanilin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, ein mentholartig riechendes Öl, das in fl. Luft zu einem unterhalb —50° schm. Glase erstarrt. $Kp_{751,5}$. 217,5°; scharf getrocknet, gut haltbar; $FeCl_3$ färbt die alkohol. Lsg. kirschrot. — Chlorhydrat, $C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ Prismen, die sich bald röten, aus verd. A.; F. 184—186° unter Aufschäumen; zll. in W., wl. in k. A.-Pikrat, $C_8H_{12}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Hochgelbe rhomboidische Tafeln; F. 138—140° unter Zers. — Acetylverb., $CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, Lanzettförmige Nadeln aus Lsg.; F. 72—73°; geht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160° in *N-α-Dimethylbenzimidazol (II)* über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1066—69. 26/6. [12/6.]. Chem. Inst. d. Univ. Jena.) Stelzner.

H. Caro, *Zur Kenntnis der Oxydation aromatischer Amine.* Bei der Einw. von *Persulfaten* auf *Anilin* entsteht in saurer Fl. *Esneraldin (Anilinschwarz)*, während bei Ggw. von Alkali *Azobenzol*, *Phenylchinondiimid*, *Isonitril* und ähnliche Prodd. erhalten werden. Beim Zufügen von Persulfat zu einer neutralen 2%ig. Anilinlsg. bildet sich in der Kälte ein krystallinischer orangebrauner Nd., der in Salzs. mit gelber, beim Erhitzen violetter Farbe l. ist (Charakteristische Rk. auf Persulfat!). — Als zum gleichen Zwecke ein aus der Schweiz stammendes, technisches Ammoniumpersulfat verwendet wurde, traten, neben der orangebraunen Substanz, geringe Mengen *Nitrobenzol* auf. Diese Nitrobenzol liefernde Verb. ist als eine bei der elektrolytischen Darst. der Persulfate entstehende Verunreinigung anzusehen; sie ist ll. in W., findet sich daher nicht im wl. K-Persulfat, dagegen in dem leichter l. technischen Ammoniumpersulfat. — Sättigt man konz. Schwefels. mit NH_4- oder K-Persulfat und trägt die Lsg. in Anilinwasser ein, so scheidet die farblose Fl. beim Neutralisieren *Nitrosobenzol* ab. Das diese Oxydation bewirkende Umwandlungsprod. der Persulfosäure liefs sich nicht isolieren, doch konnte seine B. auch beim Eintragen von Persulfaten in konz. Salpeters., sowie bei der Elektrolyse einer Schwefels. der D. 1,45 beobachtet werden. (Z. f. angew. Ch. **1898**. 845—46. [2/6. 1898*]. Hauptversamml. d. Vereins deutscher Chemiker. Darmstadt.) Stelzner.

Eug. Bamberger u. **Fred. Tschirner**, *Direkte Umwandlung des Anilins in Phenylhydroxylamin.* Durch Oxydation von Anilin mit dem seiner Natur nach noch unbekannten Agens, welches bei der Auflösung von Persulfaten in konz. Schwefels. entsteht, hat Caro (Z. f. angew. Ch. **1898**. 845; vgl. das voranstehende Ref.) reichliche Mengen Nitrosobenzol erhalten; als die Vff. mit einer wss. Lsg. dieses Reagenzes eine äther. Anilinlsg. unter Eiskühlung oxydierten, gelang es ihnen, neben wenig Nitrosobenzol, *Phenylhydroxylamin* zu gewinnen, welches sie dem Gemisch mit Anilin durch Diazobenzolchlorid, also durch Überführung in Phenylazohydroxyanilid, $C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, entzogen. Die *Oxydation des Anilins* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1522; **32**. 342; C. **98**. II. 290; **99**. I. 735) verläuft also in folgenden Phasen:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \longrightarrow (C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot O) \longrightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot OH \begin{cases} \nearrow C_6H_5 \cdot NO \longrightarrow C_6H_5 \cdot NO_2 \\ \searrow C_6H_4(NH_2) \cdot OH \longrightarrow C_6H_4(:O)_2 \end{cases}$$

In gleicher Weise liefsen sich auch *o-* und *p-Toluidin* zu *o-* und *p-Tolylhydroxylamin* oxydieren, welche durch Umwandlung in *Phenylazohydroxy-o-*, resp. *-p-toluid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, charakterisiert wurden. Letztere Körper scheiden sich aus Lg. in seidenglänzenden, fast farblosen, bezw. citronengelben Nadeln vom F. 79 bis 79,5°, bezw. 124° ab und geben in alkohol. Lsg. mit sehr wenig $FeCl_3$ eine tiefblaue, mit mehr eine grüne Färbung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1675 -78. 26/6. [19/6.]. Analyt.-chem. Lab. d. eidgenöss. Polytechnikums. Zürich.) Stelzner.

Frederick L. Dunlap, *Die Einwirkung von Sulfocarbanilid auf gewisse Säureanhydride.* Wie Vf. früher gezeigt hat (Amer. Chem. J. **18**. 332; C. **96**. I. 1166) liefert Sulfocarbanilid mit Phtalsäureanhydrid Phtalanils. u. Phenylsenföl, mit Bernsteinsäureanhydrid dagegen nicht die entsprechenden Prodd. Die B. von Succinanils. und Phenylsenföl findet nun doch statt, wenn man ein inniges Gemisch der beiden Komponenten 3 Stdn. auf 95—96° erwärmt. Man behandelt das Prod. mit Ammoniak u. fällt mit Salzs. *Succinanilsäure*, $C_{10}H_{11}O_3N$, krystallisiert aus W. in kurzen Prismen vom F. 144,5—145,5°.

Erhitzt man ein inniges Gemisch von Sulfocarbanilid und Maleïnsäureanhydrid auf 95°, so entsteht *Diphenylthiomaleïnursäure*, $C_{17}H_{14}N_2SO_3$. Kurze, durchsichtige Prismen aus A.; F. 160°; ll. in Aceton, wl. in Ä. und Chlf., unl. in Bzl., Lg. und W. Die S. bildete krystallinische Barium-, Calcium-, Silber-, Kalium- u. Natriumsalze. (Amer. Chem. J. **21**. 528—31. Juni. Salisbury. Lab. Worcester. Polytechn. Inst.) POSNER.

F. D. Chattaway u. **K. J. P. Orton**, *Eine Reihe substituierter Stickstoffchloride.* Die Disubstitutionsprodd. des Stickstoffchlorids, welche Formyl, Acetyl und Benzoyl zusammen mit Phenyl oder einem substituierten Phenyl enthalten, werden beschrieben. Dieselben werden leicht aus dem entsprechenden Formanilid, Acetanilid oder Benzanilid durch Einw. unterchloriger S. erhalten:

$$\begin{matrix}R\cdot CO \\ R'\end{matrix}\!\!>NH + HOCl = \begin{matrix}R\cdot CO \\ R'\end{matrix}\!\!>NCl + H_2O.$$

Man fügt nach und nach die berechnete Menge Calciumhypochlorit zu einer Suspension des Anilids in gesättigter Kaliumdicarbonatlsg. hinzu. Die Verbb. sind fest, beständig, haben einen niedrigen F., krystallisieren in grofsen, farblosen, durchsichtigen Platten oder Prismen und sind ll. in Chlf., CS_2 und Bzl., wl. in Lg. Sie reagieren leicht mit HCl, HJ und Alkalisuperoxydhydrat unter Entw. von Chlor, Jod oder Sauerstoff. Die Verbb. mit freier Phenylgruppe tauschen beim Erhitzen Chlor und den p-Wasserstoff des Phenyls aus unter B. von p-Chloraniliden. Ist die p-Stellung besetzt, so geht das Chlor in o-Stellung. Sind beide Stellungen besetzt, so findet kein Austausch, sondern tiefergehende Spaltung statt. Es werden folgende Verbb. beschrieben: *Phenylformylstickstoffchlorid*, $HCON(C_6H_5)Cl$. Lange, durchsichtige Prismen; F. 47°. *p-Chlorphenylformylstickstoffchlorid*, $HCON(C_6H_4Cl)Cl$. Lange, farblose Prismen; F. 95—96°. *2.4-Dichlorphenylformylstickstoffchlorid*, $HCO\cdot N(C_6H_3Cl_2)Cl$. Farblose, durchsichtige Platten; F. 44°. *p-Chlorphenylacetylstickstoffchlorid*, $CH_3\cdot CON(C_6H_4Cl)Cl$. Farblose Platten; F. 82°. *2.4-Dichlorphenylacetylstickstoffchlorid*, $CH_3\cdot ON(C_6H_3Cl_2)Cl$. Grofse Platten; F. 68°. *Phenylbenzoylstickstoffchlorid*, $C_6H_5CON(C_6H_5)Cl$. Farblose Platten; F. 77°. *2.4-Dichlorbenzoylstickstoffchlorid*, $C_6H_5\cdot CON(C_6H_3Cl_2)Cl$. Grofse, farblose Platten; F. 86°. Wahrscheinlich ist das von WITT erhaltene sogenannte *2.4-Dichloracetanilid* unreines *2.4-Dichlorphenylacetylstickstoffchlorid.* (Proceedings Chem. Soc. **15**. 152—53. 7/6.) POSNER.

Ludwig Gattermann, *Eine Synthese aromatischer Thioanilide.* (Mitbearbeitet von **Friedmann**, **Knüttel**, von **Küylenstjerna**, **Roelofsen**, **Schaar-Rosenberg**, **Tetzlaff**, **Tust** u. **Zimmer**.) Analog dem *Phenylcyanat* (vgl. **Leuckart**, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 876. 2638; J. pr. Chem. [2] **41**. 301) addiert sich Phenylsenföl bei Ggw. von Al_2Cl_6 an Benzolkohlenwasserstoffe u. Phenoläther zu aromatischen *Thioaniliden.* Auch in diesem Fall ist die Addition von HCl und die intermediäre B. des Chlorides einer Thiocarbamins. anzunehmen:

$$\text{I. } C_6H_5\cdot NCS + HCl = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot Cl.$$

$$\text{II. } C_6H_5H + Cl\cdot CS\cdot C_6H_5 = HCl + C_6H_5\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5.$$

Das Al_2Cl_6 mufs frisch aus Al und HCl dargestellt sein (vgl. GATTERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3251). Die Rk. wird je nach ihrer Heftigkeit mit oder ohne Verdünnung durch CS_2, mit dem gleichen bis doppelten Gewicht des Senföles an Al_2Cl_6 bei Zimmertemperatur oder unter gelindem Erwärmen ausgeführt. Die meist in guter Ausbeute (nur bei Bzl. nicht) entstehenden Thioanilide werden sehr schwer verseift, am leichtesten mit verd. Sodalsg. bei 170—180°. Bei Homologen des Bzls. und bei Phenoläthern tritt das Senföl in p-Stellung; bei Äthern von Homologen des Phenols orientiert der *Ätherrest*, nicht das Alkyl; ist in einem Phenoläther die p-Stellung durch einen KW-stoffrest besetzt, so tritt das Senföl in o-Stellung zum Oxalkyl. In h. alkoh. Lsg. werden die Thioanilide durch Jod zu Sauerstoffaniliden oxydiert; in alkal. Lsg. durch Ferricyankalium tritt Ringbildung ein:

$$C_6H_5\cdot C(SH):N\cdot C_6H_5 + O = H_2O + C_6H_5\cdot C{<}^{S}_{N}{>}C_6H_4.$$

Es entstehen aus Bzl. u. Phenylsenföl: *Thiobenzanilid* (hellgelbe Blätter; F. 98°) und *Phenylsenfölsulfid* (hellgelbe Nadeln; F. 154°; in Alkali unl.), letzteres ohne dafs Bzl. in Rk. tritt. — *Thioanilid* aus *Toluol* und *Phenylsenföl*, $C_{14}H_{13}NS = CH_3{}^1\cdot C_6H_4\cdot C^4S\cdot NH\cdot C_6H_5$. Lange, hellgelbe Nadeln aus A., F. 140—141°. — *o-Xylylsäurethioanilid*, $C_{15}H_{15}NS = (CH_3)_2{}^{1,2}\cdot C_6H_3\cdot C^4S\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Aus o-Xylol. Gelbe Prismen aus A. F. 106—107°. — *Thioanilid aus m-Xylol*, $C_{15}H_{15}NS = (CH_3)_2{}^{1,3}\cdot C_6H_3\cdot C^4S\cdot NH\cdot C_6H_5$. Citronengelbe Prismen aus A., F. 106,5—107,5°. — *p-Toluylsäurethio-p-toluid*, $C_{15}H_{15}NS = CH_3{}^1\cdot C_6H_4\cdot C^4S\cdot NH\cdot C_7H_7$; aus Toluol und p-Tolylsenföl. Grofse, mefsbare, gelbe Krystalle aus Aceton. F. 165—166°. Liefert mit Jod in alkoh. Lsg. p-Toluylsäure-p-toluid. — Neben dem Thioanilid entsteht *p-Tolylsenfölsulfid*, $C_{16}H_{14}N_2S_3$. B. Auch aus p-Tolylsenföl durch Al_2Cl_6 allein. Hellgelbe Nadeln aus Eg. F. 183—184°. — *Anissäurethioanilid*, $C_{14}H_{13}NSO = CH_3O^1\cdot C_6H_4\cdot C^4S\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Aus Anisol in CS_2-Lsg. Lange, hellgelbe Nadeln aus A., F. 153 bis 154°. Durch rotes Blutlaugensalz in alkal. Lsg. entsteht eine *Verbindung*:

$$C_{14}H_{11}NSO = C_6H_4{<}^{S}_{N}{>}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3.$$

Farblose Nadeln aus Eg. F. 134—135°. — *p-Oxyäthylbenzoësäurethioanilid*, $C_{15}H_{15}\cdot SNO = C_2H_5\cdot O^1\cdot C_6H_4\cdot C^4S\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Aus Phenetol in CS_2-Lsg. Lange, hellgelbe Nadeln aus A. F. 143°. Liefert bei der Oxydation *Verbindung* $C_{15}H_{13}NSO = C_6H_4{<}^{S}_{N}{>}C\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5$. Farblose Blättchen aus A. F. 120°. — *o-Homoanissäurethioanilid*, $C_{15}H_{15}NSO = (CH_3O)^1(CH_3)^2\cdot C_6H_3\cdot C^4S\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Aus o-Kresolmethyläther. Gelbe Nadeln aus verd. A. F. 177°. — *Thioanilid aus o-Kresoläthyläther*, $C_{16}H_{17}NSO = (C_2H_5O)^1(CH_3)^2\cdot C_6H_3\cdot C^4S\cdot NH\cdot C_6H_5$. Lange, gelbe Nadeln aus A. F. 169°. Liefert bei der Verseifung die *Säure* $C_{10}H_{12}O_3 = (C_2H_5O)^1\cdot(CH_3)^2\cdot C_6H_3\cdot C^4O_2H$. Farblose Nadeln aus verd. Essigs. F. 199°. — *m-Homoanissäurethioanilid*, $C_{15}H_{15}NSO = (CH_3O)^1(CH_3)^3\cdot C_6H_3\cdot C^4S\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Aus m-Kresolmethyläther. Gelbe Nadeln aus A. F. 96°. — *Thioanilid aus m-Kresoläthyläther*, $C_{16}H_{17}NSO = (C_2H_5O)^1(CH_3)^3\cdot C_6H_3\cdot C^4S\cdot NH\cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus A. F. 117°. Liefert bei der Verseifung die *Säure* $C_{10}H_{12}O_3 = (C_2H_5O)^1(CH_3)^3\cdot C_6H_3\cdot C^4O_2H$. Farblose Nadeln aus W. F. 146°. — *Thioanilid aus p-Kresoläthyläther*, $C_{16}H_{17}N\cdot SO = (C_2H_5O)^1(CH_3)^4\cdot C_6H_3\cdot C^2S\cdot NH\cdot C_6H_5$. Derbe, gelbe Nadeln aus A. F. 111°. *p-Thymotinmethyläthersäurethioanilid*, $C_{18}H_{21}NSO = (CH_3O)^1(C_3H_7)^2(CH_3)^5\cdot C_6H_2\cdot C^4S\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Aus Thymolmethyläther. Derbe, gelbe, prismatische Krystalle aus Alkohol. F. 132—133°. — *p-Thymothinäthyläthersäurethioanilid*, $C_{19}H_{23}NSO = (C_2H_5O)^1(C_3H_7)^2(CH_3)^5\cdot C_6H_2\cdot C^4S\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Aus Thymoläthyläther. Gelbe Prismen aus A. F. 147—148°. — *Resorcyldiäthyläthersäurethioanilid*, $C_{17}H_{19}NSO_2$ =

$(C_2H_5O)^{1,3} \cdot C_6H_3 \cdot C^4S \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus Resorcindiäthyläther. Gelbe Nadeln aus A. F. 121°. — *Phenyloxyd-p-carbonsäurethioanilid*, $C_{19}H_{15}NSO = C_6H_5O^1 \cdot C_6H_4 \cdot C^4S \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus Phenyloxyd. Gelbe Blätter aus A. F. 137°. — *Thioanilid aus α-Naphtylmethyläther*, $C_{18}H_{15}NSO = CH_3O(\alpha) \cdot C_{10}H_6 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (1·4?). Gelbe, prismatische Krystalle aus Eg. F. 179°. Liefs sich nicht verseifen. — *Thioanilid aus α-Naphtyläthyläther*, $C_{19}H_{17}NSO = C_2H_5O(\alpha) \cdot C_{10}H_6 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 199—200°. — *Thioanilid aus β-Naphtylmethyläther*, $C_{18}H_{15}NSO = CH_3O(\beta) \cdot C_{10}H_6 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (2·1?). Derbe, gelbe Krystalle aus A. F. 141°. — *Thioanilid aus β-Naphtyläthyläther*, $C_{19}H_{17}NSO = C_2H_5O(\beta) \cdot C_{10}H_6 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Derbe, gelbe Krystalle aus A. F. 164—165°.

Bei den halogensubstituierten Phenoläthern verläuft die Rk. ziemlich glatt im Gegensatz zu den halogensubstituierten KW-stoffen. *Chloranissäurethioanilid*, $C_{14}H_{12}NSClO = (CH_3O)^1Cl^3.C_6H_3.C^4S.NH \cdot C_6H_5$, B. aus o-Chloranisol. Gelbe Blätter aus A.; F. 205°. — *Bromanissäurethioanilid*, $C_{14}H_{12}NSBrO = (CH_3O)^1Br^3 \cdot C_6H_3 \cdot C^4S \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus o-Bromanisol. Derbe, gelbe Nadeln aus A. F. 204°. — *Jodanissäurethioanilid*, $C_{14}H_{12}NSJO = (CH_3O)^1J^3 \cdot C_6H_3 \cdot C^4S \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus o-Jodanisol. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 206,5°. — *Chlorphenetolcarbonsäurethioanilid*, $C_{15}H_{14}NSClO = (C_2H_5O)^1Cl^3 \cdot C_6H_3 \cdot C^4S \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus o-Chlorphenetol. Breite, gelbe Nadeln aus A. F. 195,5°. — *Dithioanilid aus Äthylendiphenyläther*, $C_{28}H_{24} \cdot N_2S_2O_2 = (—CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. B. Aus Athylendiphenyläther in CS_2-Lsg. bei längerem Erwärmen. Gelbe, glänzende Krystallblättchen aus Nitrobenzol. F. 255°. In A. und Ä. wl.

Anissäurethio-o-toluid, $C_{15}H_{15}NSO = (CH_3O)^1 \cdot C_6H_4C^4S \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus o-Tolylsenföl u. Anisol bei längerem Erwärmen. Gelbe Nadeln aus A. F. 95°. — *p-Oxäthylbenzoësäurethio-o-toluid*, $C_{16}H_{17}NSO = (C_2H_5O)^1 \cdot C_6H_4 \cdot C^4S \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus Phenetol und o-Tolylsenföl. Gelbe Nadeln aus A. F. 106°. — *Äthoxytoluylsäurethio-o-toluid*, $C_{17}H_{19}NSO = (C_2H_5O)^1(CH_3)^3 \cdot C_6H_3 \cdot C^4S \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus o-Kresoläthyläther. Gelbe Nadeln aus A. F. 137°. — *Anissäurethio-m-toluid*, $C_{15}H_{15}NSO = (CH_3O)^1 \cdot C_6H_4 \cdot C^4S \cdot N^1H \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)^3$. B. Aus m-Tolylsenföl. Gelbe Nadeln aus A. F. 125°. — *p-Äthoxybenzoësäurethio-m-toluid*, $C_{16}H_{17}NSO = (C_2H_5O)^1 \cdot C_6H_4 \cdot C^4S \cdot N^1H \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)^3$. B. Aus Phenetol. Gelbe Nadeln aus A. F. 130°. - *Anissäurethio-p-toluid*, $C_{15}H_{15}NSO = (CH_3O)^1 \cdot C_6H_4 \cdot C^4S \cdot N^1H \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)^4$. B. Aus Anisol u. p-Tolylsenföl in glatter Rk. Gelbe Nadeln aus A. F. 157°. — *p-Oxyäthylbenzoësäurethio-p-toluid*, $C_{16}H_{17}NSO$. B. Aus Phenetol. Gelbe Nadeln aus A. F. 151°. — *Äthoxytoluylsäurethio-p-toluid*, $C_{17}H_{19}NSO$. B. Aus o-Kresoläthyläther. Gelbe Nadeln. F. 185°. — *p-Oxäthylbenzoësäurethio-m-xylidid*, $C_{17}H_{19}NSO = (C_2H_5O)^1 \cdot C_6H_4 \cdot C^4S \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. B. Aus m-Xylylsenföl u. Phenetol. Derbe, gelbe Krystalle. F. 139—140°. — *Äthoxytoluylsäurethio-m-xylidid*, $C_{18}H_{21}NSO$. Aus o-Kresoläthyläther. Gelbe Nadeln. F. 132—133°. — *Äthoxytoluylsäurethiopseudocumidid*, $C_{19}H_{23}NSO = (C_2H_5O)^1 \cdot C_6H_4 \cdot C^4S \cdot NH \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)_3$. B. Aus Pseudocumylsenföl. Gelbe Nadeln. F. 143°.

Anissäurethioanisidid, $C_{15}H_{15}NSO_2 = (CH_3O)^1 \cdot C_6H_4 \cdot C^4S \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus Anisol u. p-Anisylsenföl. Kleine, gelbe Nadeln aus verd. Essigs. F. 148°. — *p-Oxyäthylbenzoësäurethioanisidid*, $C_{16}H_{17}NSO_2 = (C_2H_5O)^1 \cdot C_6H_4 \cdot C^4S \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. B. Aus Phenetol u. p-Anisylsenföl. Lange, gelbe Nadeln aus viel Alkohol. F. 154,5°. — *p-Phenetylsenföl*, $C_9H_9NSO = C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NCS$ (aus p-Phenetidin u. $CSCl_2$ durch Natronlauge; farblose Blättchen; F. 62,5°) lieferte: *Anissäurethio-p-phenetidid*, $C_{16}H_{17}NSO_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$. Gelbe Nadeln aus verd. Essigs. F. 135,5°. — *p-Oxäthylbenzoësäurethio-p-phenetidid*, $C_{17}H_{19}NSO_2$. Kleine, gelbe Nadeln aus viel A. F. 151—152°. Daraus durch Jod *p-Oxäthylbenzoësäure-p-phenetidid*, $C_{17}H_{19}NO_3$. Farblose Nadeln aus Eg. F. 171°. — Durch rotes Blut-

laugensalz entsteht *Verbindung* $C_{17}H_{17}NSO_2 = C_2H_5O\cdot C_6H_4\cdot C{<}^{S}_{N}{>}C_6H_3\cdot OC_2H_5$. Farblose Nadeln aus Eg. F. 163°.

p-Chlorphenylsenföl liefert mit Anisol: *Anissäurethio-p-chloranilid*, $C_{14}H_{12}NSClO = CH_3O\cdot C_6H_4\cdot SC\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. Derbe, gelbe Prismen aus Eg. F. 182°. — Mit Phenetol: *p-Oxäthylbenzoësäurethio-p-chloranilid*, $C_{15}H_{14}NSClO$. Derbe, gelbe Prismen aus Eg. F. 194—195°. — Mit o-Kresoläthyläther: *Äthoxytoluylsäurethio-p-chloranilid*, $C_{16}H_{16}\cdot NSClO$. Gelbe Prismen aus aus Eg. F. 203°. — Mit α-Naphtylmethyläther das *p-Chlorthioanilid der Carbonsäure*, $C_{18}H_{14}NSClO = (CH_3O)^1\cdot C_{10}H_6\cdot C^4S\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. Hellgelbe Prismen aus Eg. F. 205 bis 206°. — Mit α-Naphtyläthyläther das *Thio-p-chloranilid der Carbonsäure* $C_{19}H_{16}\cdot NSClO$. Feine Nadeln aus A. F. 191—192°.

m-Bromphenylsenföl, $C_7H_4NSBr = C_6H_4\cdot Br^3\cdot N^1CS$ (B. durch Hinzufügen von m-Bromanilin zu einer Chlf.-Lsg. von $CSCl_2$ unter Zusatz von NaOH; Prismen, die bei Handwärme schmelzen; Kp. 256° [korr.]) liefert mit Anisol: *Anissäurethio-m-bromanild*, $C_{14}H_{12}NSBrO$. Feine, gelbe Nadeln aus Eg. F. 150—151°. — Mit Phenetol: *p-Oxäthylbenzoësäurethio-m-bromanilid*, $C_{15}H_{14}NSBrO$. Feine, gelbe Nadeln aus Eg. F. 139°. — Mit o-Kresoläthyläther: *Äthoxytoluylsäurethio-m-bromanilid*, $C_{16}H_{16}NSBrO$. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 144°. — Mit α-Naphtylmethyläther das *m-Bromthioanilid der Carbonsäure* $C_{18}H_{14}NSBrO$. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 149—150°. — Mit α-Naphtyläthyläther das *m-Bromthioanilid* der *Carbonsäure*, $C_{19}H_{16}NSBrO$. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 159—160°.

α-Naphtylsenföl liefert mit Anisol: *Anissäurethio-α-naphtalid*, $C_{18}H_{15}NSO_2\cdot(CH_3O)^1\cdot C_6H_4\cdot C^4S\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. Tiefgelbe Prismen aus A. F. 148°. — Mit Phenetol: *p-Oxäthylbenzoësäurethio-α-naphtalid*, $C_{19}H_{17}NSO$. Gelbe Prismen. F. 156—157°. — Mit *o-Kresoläthyläther*: *Äthoxybenzoësäurethio-α-naphtalid*, $C_{20}H_{19}NSO$. Gelbe Nadeln aus A. F. 154—155°. — Mit *α-Naphtylmethyläther* das *Thio-α-naphtalid* der *Carbonsäure*, $C_{22}H_{17}NSO = CH_3O\cdot C_{10}H_6\cdot CS\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. Hellgelbe Nadeln. F. 196—197°. In A. und Eg. wl. — Mit *α-Naphtyläthyläther* das *Thio-α-naphtalid* der *Carbonsäure*, $C_{23}H_{19}NSO$. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 144—145°.

β-Naphtylsenföl liefert mit Anisol: *Anissäurethio-β-naphtalid*, $C_{18}H_{15}NSO$. Gelbe Tafeln aus A., F. 158—159°. — Mit Phenetol: *p-Oxäthylbenzoësäurethio-β-naphtalid*, $C_{19}H_{17}SON$. Gelbe Tafeln aus A., F. 148—149°.

Disenföle lieferten folgende Verbb.: *Thioanilid* aus *m-Phenylensenföl* u. *Anisol*, $C_{22}H_{20}N_2S_2O_2 = m\text{-}C_6H_4(NH\cdot CS\cdot C_6H_4\cdot OCH_3)_2$. Gelbe, mkr. Nadeln aus Xylol, F. 218—219°. In A. und CS_2 wl. — *Thioanilid* aus *m-Phenylensenföl* u. *Phenetol*, $C_{24}H_{24}N_2S_2O_2$. Kleine, gelbe Nadeln aus Xylol, F. 233°. — *Thioanilid* aus *Anisol* und *p-Phenylensenföl*, $C_{22}H_{20}N_2S_2O_2$. Gelbe Nädelchen aus Nitrobenzol, F. 281°. — *Thioanilid* aus *Phenetol* und *p-Phenylensenföl*, $C_{24}H_{24}N_2S_2O_2$. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 293°. — Mit *Benzidinsenföl* (durch Eintragen von Benzidin in die CS_2-Lsgg. von $CSCl_2$ unter Zusatz von NaOH zu 90%, der Theorie). — *Thioanilid* aus *Anisol*, $C_{28}H_{24}N_2S_2O_2 = (-C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_4\cdot OCH_3)_2$. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 302—303°. — *Thioanilid* aus *Phenetol*, $C_{30}H_{28}N_2S_2O_2$. Gelbe, mkr. Nädelchen aus Nitrobenzol, F. ca. 293°. — *Thioanilid* aus *Anisol* u. *o-Tolidinsenföl*, $C_{30}H_{28}N_2S_2O_2 = [-C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot C_6H_4\cdot OCH_3]_2$. Gelbe Nädelchen aus Nitrobenzol, F. 250—252°. — *Thioanilid* aus *Phenetol* und *o-Tolidinsenföl*, $C_{32}H_{32}N_2S_2O_2$. Gelbe Nädelchen aus Nitrobenzol, F. 235—236°. — Das *o-Dianisidinsenföl*, $C_{16}H_{12}N_2S_2O_2 = [-C_6H_3(OCH_3)NCS]_2$ (aus o-Dianisidin u. Thiophosgen durch Natronlauge; gelbliche Blättchen aus Nitrobenzol, F. 192—194°), liefert mit *Anisol* ein *Thioanilid*, $C_{30}H_{28}N_2S_2O_4$. Gelbe Nädelchen aus Nitrobzl. + A., F. 222—224°. — Mit Phenetol entsteht das *Thioanilid*, $C_{32}H_{32}N_2S_2O_4$. Gelbe Blättchen aus Nitrobzl. + A., F. 233 bis 235°. (J. pr. Chem. [2] **59**. 572—94. 7/6. Heidelberg. Univ.-Lab.) Rassow.

Leopold Bleier, *Bildung sekundärer Basen aus Äthylendiamin.* Während es nach LADENBURG nicht möglich ist, aus Äthylendiamin u. Propylenbromid Methylpiperazin zu erhalten, gelang dem Vf. die Darst. des isomeren Trimethylenäthylendiamins, also eines siebengliedrigen Ringhomologen des Piperazins, leicht, indem er nach HINSBERG das *Äthylendiamin*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, mittels Benzolsulfochlorid und Natronlauge in das *Äthylendibenzolsulfamid*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, überführte und dieses mit Trimethylenbromid in A. umsetzte; das entstehende *Trimethylenäthylendibenzolsulfamid* (I.) krystallisierte aus A., Eg. oder Bzl. in seidenglänzenden Blättchen vom F. 148—149° und lieferte beim 8-stünd. Erhitzen mit konz. Salzs. auf 150—160° das *Trimethylenäthylendiamin* (II.) in Form des Chlor-

$$\text{I.}\ \begin{matrix} CH_2 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH_2 \qquad \text{II.}\ \begin{matrix} CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH_2.$$

hydrates, $C_5H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ (Nadeln aus A.). Die freie Base bildet glänzende blättrige Krystalle von ammoniakalischem Geruch, die zerfliefslich sind, sich an der Luft bräunen und von W. leicht mit alkal. Rk. aufgenommen werden; Kp. 168—170°; zl. in A.; $CHCl_3$, schwerer in Ä.; der Dampf brennt mit bläulicher Flamme. — Bromhydrat, $C_5H_{12}N_2 \cdot 2HBr$, glänzende Blättchen aus A., die sich bei 220° schwärzen u. bei weiterem Erhitzen verkohlen, ohne zu schm. — Pt-Salz, $C_5H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$, orangegelbe Blättchen aus verd. Salzs., die sich von 270° ab schwärzen und bei 292° aufschäumen. — Au-Salz, $C_5H_{12}N_2 \cdot 2HAuCl_4$, hellgelber Nd.; wird von h. W. reduziert. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_5H_{12}N_2.2HCl.4HgCl_2$, F. 243°; zl. in h. W. — Pikrat, $C_5H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$, in A. dargest.; kurze Nadeln aus W., die sich von 240° ab schwärzen und bei 265° unter Zers. schm. — *Trimethylenäthylendinitrosamin*, $C_5H_{10}N_2(NO)_2$, F. 92°; wl. in Lg.; l. in Ä., Bzl.; ll. in $CHCl_3$, A. — *Dibenzoyltrimethylenäthylendiamin*, $C_5H_{10}N_2(COC_6H_5)_2$, schmale, glasglänzende Lamellen, die über Schwefelsäure verwittern, bei 103° krystallwasserfrei werden und bei 108° schm.; ll. in A., $CHCl_3$, Lg., schwerer in Bzl.; fast unl. in Ä. — *Dibenzyläthylendibenzolsulfamid*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, entsteht aus dem obigen Äthylendibenzolsulfamid und Benzylchlorid in alkal., wss.-alkoh. Lsg.; verfilzte Nadeln aus viel Eg.; F. 220°; unl. in W., A., Ä.; ll. in $CHCl_3$, Bzl.; ergiebt beim mehrstündig. Erhitzen mit konz. Salzs. auf 170—180°, neben *salzsaurem Dibenzyläthylendiamin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + 2HCl$ (Pulver aus A., das bei 270° noch nicht schm.), auch *Monobenzyläthylendiamin*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, letztere Base ist eine in W., A., A., l. Fl. von schwachem Geruch; Kp_{20}. 162—165°. — Chlorhydrat, $C_9H_{14}N_2 \cdot 2HCl$, Blätter aus A.; F. 253°. — Au-Salz, $C_9H_{14}N_2 \cdot 2HAuCl_4$, Nadeln aus viel W., die sich oberhalb 230° zers. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_9H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2HgCl_2$, glänzende Blättchen, die sich beim Erhitzen schwärzen u. bei ca. 263° schm.; ll. in A.; h. W. — Pikrat, $C_9H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$, in alkoh. Lsg. hergestellt; Nadeln aus sehr verd. A.; F. 222° unter Zers.; wl. in h. W., viel leichter in Alkohol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1825—30. 26/6. [15/6.] Chem. Inst. d. Univ. Bresl.) STELZNER.

Henri Vittenet, *Über die aromatischen Carbimide.* Dieselben werden allgemein dadurch gewonnen, dafs 5 g der entsprechenden aromatischen Base in 100—150 ccm Bzl. gel. u. zu der Lsg. unter Rühren 50 g einer 20%ig. Lsg. von $COCl_2$ in Toluol gesetzt wird. Dabei entsteht ein Nd. des Chlorhydrats der Base. Von der $COCl_2$-Lsg. werden von neuem 50 g zugesetzt und dann wird die Mischung bis zum Lösen des Nd. erwärmt. Wenn die Lsg. nach 20—25 Min. nicht erreicht wird, werden nochmals 10 g der $COCl_2$-Lsg. zugefügt. Nach vollständiger Auflösung wurden Bzl. und Toluol abdestilliert. Als Rückstand verbleibt alsdann das fast reine Carbimid, welches zur vollständigen Reinigung aus Lg. umkrystallisiert wird. Die Rk. verläuft nach den Gleichungen:

1. $COCl_2 + 3(R \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) = CO{:}N \cdot C_6H_4 \cdot R + 2[R \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl]$.
2. $2[R \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl] + 2(COCl_2) = 2[CO{:}N \cdot C_6H_4R] + 6HCl$.

Dargestellt wurden in dieser Weise folgende Carbimide:

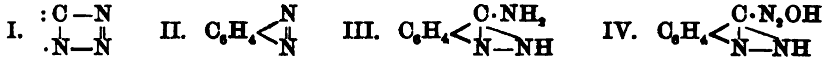
1. Nitrophenylcarbimide: *Nitro-2-phenylcarbimid*, $CO{:}N^1 \cdot C_6H_4(NO_2)^2$, hellgelbe Nadeln, F. 37—38°, ll. in Bzl., Chlf., Toluol, Ä., sd. Lg., giebt bei Einw. von 1 Mol. abs. A. *Nitro-2-phenylcarbaminsäureäthylester*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot (NH)^1 \cdot C_6H_4(NO_2)^2$, hellgelbe Nadeln, F. 56°, ll. in Bzl. und Lg., wl. in Ä. — *Nitro-3-phenylcarbimid*, $CO{:}N^1 \cdot C_6H_4(NO_2)^3$, weiße Blättchen, F. 49—50°, ll. in Bzl., Toluol, Chlf., Ä., sd. Lg., giebt bei Einw. von absol. A. *Nitro-3-phenylcarbaminsäureäthylester*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot (NH)^1 \cdot C_6H_4(NO_2)^3$, gelbe Nadeln, F. 56—57°. — *Nitro-4-phenylcarbimid*, $CO{:}N^1 \cdot C_6H_4(NO_2)^4$, weiße Krystalle, F. 56—57°, ll. in Bzl., Toluol, Ä., Chlf., sd. Lg., giebt mit absol. A. *Nitro-4-phenylcarbaminsäureäthylester*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO(NH)^1 \cdot C_6H_4 \cdot (NO_2)^4$, hellgelbe Nadeln, F. 124—125°, ll. in Bzl., Ä., fast unl. in sd. Lg.

2. Nitrotolylcarbimide: *Nitro-6-methyl-4-phenylcarbimid*, $CO{:}N^1 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)^4(NO_2)^6$, gelbe Nadeln, F. 57—58°, l. in Bzl., Toluol, Chlf., Ä., wl. in k. Lg., l. in sd. Lg., giebt bei vorsichtiger Behandlung mit A. *Nitro-6-methyl-4-phenylcarbaminsäureäthylester*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO(NH)^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^4(NO_2)^6$, gelbe Nadeln, F. 63°, ll. in Bzl., Ä., wl. in Lg., unl. in k. W., l. in sd. W. — *Nitro-4-methyl-6-phenylcarbimid*, $CO{:}N^1 \cdot C_6H_3(NO_2)^4(CH_3)^6$, hellgelbe, mikroskopische Nadeln, F. 127°, l. in Bzl., Toluol, Ä., Chlf., sd. Lg., giebt mit absol. A. *Nitro-4-methyl-6-phenylcarbaminsäureäthylester*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO(NH)^1 \cdot C_6H_3(NO_2)^4(CH_3)^6$, hellgelbe Nadeln, F. 127°, zl. in Bzl. und sd. Ä., fast unl. in sd. Lg. und k. W., l. in sd. W. — *Nitro-3-methyl-6-phenylcarbimid*, $CO{:}N^1 \cdot C_6H_3(NO_2)^3(CH_3)^6$, weiße, kleine Nadeln, F. 48—49°, l. in Bzl., Toluol, Ä., Chlf., Lg., giebt, mit A. behandelt, *Nitro-3-methyl-6-phenylcarbaminsäureäthylester*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO(NH)^1 \cdot C_6H_3(NO_2)^3(CH_3)^6$, weiße, feine Nadeln, F. 129 bis 130°, ll. in Bzl., Ä., wl. in sd. Lg., unl. in k. W., l. in sd. W. — *Nitro-5-methyl-4-phenylcarbimid*, $CO{:}N^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^4(NO_2)^5$, weiße Prismen, F. 49—50°, l. in Bzl., Toluol, Ä., Chlf., sd. Lg., wl. in k. Lg. Bei Einw. von A. entsteht *Nitro-5-methyl-4-phenylcarbaminsäureäthylester*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO(NH)^1 \cdot C_6H_3(CH_3)^4(NO_2)^5$, hellgelbe Nadeln, F. 77—78°, zl. in Bzl., wl. in Ä., unl. in sd. Lg. und k. W., l. in sd. W. — Alle diese Carbimide werden bei längerem Kochen mit W. zers. Es entsteht das entsprechende Carbamid und die Base, aus welcher sie dargestellt wurden:

$$CO : N \cdot C_6H_4 \cdot R + H_2O = CO_2 + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot R.$$
$$2(CO : N \cdot C_6H_4 \cdot R) + H_2O = CO_2 + CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot R)_2.$$

(Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 586—93. 20/6. Lab. v. CAZENEUVE.) HESSE.

Eug. Bamberger, *Über eine neue Klasse von Diazoverbindungen (Triazolene).* Die Iz-Aminoindazole (LIEBIG's Ann. **305**. 289; C. **99**. I. 1123) geben bei der Einw. von salpetriger S. Diazohydroxyde, welche durch Abspaltung von W. in Verbb. übergehen, die den viergliederigen Ring I. enthalten und vom Vf. *Triazolene* genannt werden. Diese Verbb. sind auch deshalb interessant, weil sie in ihrer Struktur der Formel II. entsprechen, welche PETER GRIESS dem (hypothetischen) freien Diazobenzol beigelegt hat. — Bei der Einw. von N_2O_3 auf das *Aminoindazol* (III.) entsteht primär, wie der Vf. (l. c.) gezeigt hat, das *Indazoldiazohydroxyd* (IV.); erwärmt man



dies kurze Zeit mit W., so bildet sich, neben braunen, amorphen Zersetzungsprodd., das *Indazoltriazolen* (V.), eine Verb., welche man bequemer und völlig quantitativ durch geeignete Diazotierung des Aminoindazols selbst bereitet. Hellgoldgelbe, atlasglänzende, platte Nadeln aus Lg.; F. 105,5—106°; sll. in Aceton, Eg., $CHCl_3$, h. A.;

ll. in h. W., Lg.; 1 g l. sich in ca. 90 ccm Ä.; teilweise unzers. mit Wasserdampf flüchtig; der Staub der im trockenen Zustand lichtempfindlichen Substanz reizt zum Niesen. Für das in der salzsauren Lsg. enthaltene Chlorhydrat kommen die Formeln VI. eines Indazoldiazoniumchlorids und VII. eines Indazoltriazolenhydrochlorids in

V. $C_6H_4<\overset{C-N}{\underset{N-N}{}}>N$ VI. $C_6H_4<\overset{C\cdot N(:N)\cdot Cl}{\underset{N-NH}{}}$ VII. $C_6H_4<\overset{C-N}{\underset{N-N}{}}>N\cdot HCl$

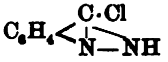
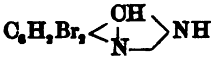
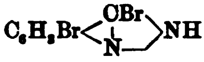
Betracht; eine Entscheidung zwischen beiden war nicht zu treffen, wenn auch für die letztere spricht, daſs das gelblichweiſse, atlasglänzende Nädelchen (F. 201,5° unter Aufschäumen) bildende Salz in W. mit gelber Farbe und saurer Rk., also unter hydrolytischer Dissociation, l. ist. In der salzsauren Fl. erzeugt Jodwismut-Jodkalium einen scharlachroten, Jod-Jodkalium einen grünschwarzen, metallisch glänzenden u. Phosphorwolframs. einen weiſsen, in viel sd. W. l. Nd. — Pt-Salz, $(C_7H_4N_4\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$. Weiſsgelber, glänzend krystallinischer Nd., der sich beim Erhitzen schwärzt, aber bei 300° noch nicht geschm. ist; mäſsig l. in sd. W. — $AgNO_3$-Doppelsalz, $C_7H_4N_4\cdot AgNO_3$. Schwach gelbliche, mikr. Nädelchen; explodiert, in ein auf 190° vorgewärmtes Bad getaucht, bei 210—211° unter scharfem Knall. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_7H_4N_4\cdot HgCl_2$. Gelbliche, mkr. Nadeln; F. 170—171° unter starker Zers. — Mit aromatischen Basen und Phenolen kuppelt das Indazoltriazolen unter den verschiedensten Bedingungen mit gröſster Leichtigkeit. Das in A. bereitete *Indazolylazo-β-naphtol* (VIII.) scheidet sich in leuchtend roten, seidenglänzenden, verfilzten Nadeln ab, die um 250° unter Zers. schm.; l. in h. AA., Xylol; Lsg. in konz. Schwefelsäure intensiv blauviolett, auf Zusatz einiger Salpeterkryställchen fuchsinrot, dann himbeerrot; $K_2Cr_2O_7$ verändert das Blauviolett in Hellgelb; die dunkelrote Lsg. in 6—7%ig. Natronlauge scheidet beim Eintragen von Kochsalz das Na-Salz des Farbstoffes in violettrotbraunen Flocken ab, welche durch W. zerlegt werden; über ein Anhydroprod. der Verb. VIII. vgl. das folgende Ref. — *Indazolylazodimethylanilin* (IX.) fällt

VIII. $C_6H_4<\overset{C\cdot N_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH}{\underset{N-NH}{}}$ IX. $C_6H_4<\overset{C\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}{\underset{N-NH}{}}$

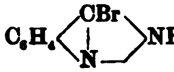
aus der alkoh. Fl. in dunkelgelben, diamantglänzenden, violett leuchtenden Nadeln aus; wl. in sd. A., leichter in h. Amylalkohol oder Xylol; aus diesen Lsgg. krystallisieren hell orangegelbe Nadeln, die, rasch erhitzt, bei 256°—257° schm.; Lsg. in englischer Schwefels. brandrot, auf Zusatz von festem Dichromat dunkelviolettrot, dann miſsfarbig grünbraun; die violette salzsaure Lsg. scheidet das Chlorhydrat in dunkel stahlblauen, fast schwarzen, metallisch glänzenden Nadeln ab, welche W. zerlegt. — Auf Zusatz von Kalilauge zu einer wss. Indazoltriazolenlsg. fallen chamoisgelbe, metallisch schimmernde Flocken, wahrscheinlich einer Verb. von Indazoltriazolen oder Indazoldiazohydroxyd mit KOH, aus. — Durch sd. W. oder h. verd. Schwefels. wird Indazoltriazolen nur langsam, unter Abscheidung eines amorphen, braunen Nd. und B. sehr geringer Mengen Indazol zers. — Auch die Einw. der Salzs. ist eine nur allmähliche; unterstützt man die Rk. durch Zufügen von Cu_2Cl_2 oder Kupferpulver, so tritt schon in der Kälte eine lebhafte N-Entw. ein und bildet sich *Chlorindazol* (X.); seidenglänzende, mit Dampf flüchtige, verfilzte Nadeln aus Lg.; F. 148—148,5°. — Giebt man zu einer Lsg. von Indazoltriazolen in sehr verd. Salzs. KJ, so fällt ein gelbes Jodid aus, welches unter Gasentw. sich rasch in eine dunkle, harzige M. umwandelt; aus letzterer extrahiert sd. W. das der Verb. X. analoge *Jodindazol*, $C_7H_5N_2J$. Glänzende Nadeln aus Lg.; F. 139—140°; ll. in A., Ä.; zl. in h. Lg.; l. in NaOH; rauchende Salzs. l. zu einem Chlorhydrat, welches von W. wieder zerlegt wird.

Die Einw. von HBr auf Indazoltriazolen ist eine sehr komplizierte; aus dem Reaktionsprod. lieſsen sich folgende Körper isolieren: 1. *Indazol*, $C_7H_6N_2$. 2. Ein

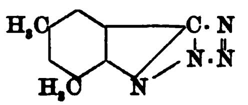
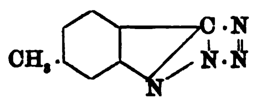
Bz-Bromindazol, $C_7H_5N_2Br$. Wollige Nadeln oder glänzende Rosetten aus W., bezw. Lg.; F. 124—125°; zll. in k. Eg., Bzl.; ll. in $CHCl_3$; sll. in Aceton; zl. in h. W., sd. Lg.; unl. in h., stark verd. Ätzalkalien, schwierig l. in 1,5-fach normaler Salzs.; ist sehr wahrscheinlich identisch mit dem von E. FISCHER und J. TAFEL (LIEBIG's Ann. **227**. 311; C. **85**. 267) aus Bromindazolcarbons. erhaltenen Prod. — 3. Ein *Bz-Dibromindazol*, $C_7H_4N_2Br_2$. Haarfeine Nadeln aus Toluol; F. 243,5°; sublimiert in glänzenden Nadeln; zwl. in sd. W., Lg.; ll. in A.; zl. in Ä., h. $CHCl_3$. Da die Substanz in k. verd. Ätzlaugen unl. ist, so müssen beide Bromatome im Benzolkern haften (Formel XI.), doch ist die Verb. identisch mit einer von FISCHER u. TAFEL (l. c.) beschriebenen, welcher ihre Entdecker vermutungsweise die Konstitution XII.

X.  XI.  XII. 

zugeschrieben haben. — 4. Ein *Pentabromdiindazol* (XIII.; die Verteilung der Br-Atome ist willkürlich); seidenglänzende, pilzartig verwachsene Nadeln aus A.; F. 200 bis 200,5°; zl. in h. Lg.; unl. in verd. NaOH; in verd. Salzs. nicht mehr, als in W. l. — 5. Ein mit dem obigen isomeres, vermutlich *Ix-Bromindazol* (XIV.); verfilzte

XIII. XIV. 

Nädelchen aus W.; F. 144°; ll. in $CHCl_3$, Bzl., Eg.; sll. in Aceton; zll. in k. verd. Ätzalkalien, nicht merklich in verd. Mineralss. — 6. Ein zugleich saure u. basische Eigenschaften zeigender, bei 118—119° (?) schm. Körper. — 7. Eine auch in Soda und NH_3 l. Verb., welche sich aus Bzl. in seidenglänzenden Nädelchen vom F. 213° abscheidet. — Erwärmt man Indazoltriazolen mit A., so bildet sich unter N-Entw. *Indazol*; die Flüssigkeit riecht stark nach Acetaldehyd und zugleich schwach aromatisch (Anisol?).

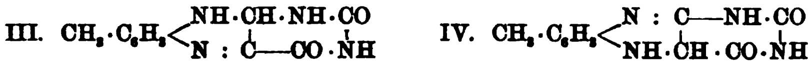
XV.  XVI. 

Das *Dimethylindazoltriazolen* (XV.) wurde, analog V., aus dem Dimethyl-Ix-aminoindazol (aus Diazomesidin) dargestellt; seidenglänzende, goldgelbe, lichtempfindliche Nadeln aus Lg., F. 80—81°; zers. sich oberhalb 120° und verpufft bei raschem Erhitzen; mit Wasserdampf teilweise unzers. flüchtig; aus der Lsg. in verd. Salzs. fällt Jodwismut-Jodkalium einen orangeroten, grünschimmernden Nd., Jod-Jodkalium grünschwarze Flocken, Phosphorwolframs. eine dicke, grünlich hellgelbe Fällung, Platinchlorid aus glänzenden Nädelchen bestehende Körner, Silbernitrat einen zwl., gelblichen Nd., Sublimat ein aus W. in seidenglänzenden Nädelchen krystallisierendes Doppelsalz, während Ätzalkalien violettschwarze, metallisch grünschimmernde Flocken abscheiden. — *Dimethylindazolyloxo-β-naphtol*, $(CH_3)_2C_7H_3N_2 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Rotbraune Nädelchen mit metallisch goldgrünem Oberflächenschimmer aus A., die, rasch erhitzt, bei 266—267° unter Zers. schm.; die indigoblaue Lsg. in engl. Schwefelsäure färbt ein Tropfen W. gelbrot, ein Salpeterkryställchen fuchsinrot. — *Methylindazoltriazolen* (XVI.), aus dem LIEBIG's Ann. **305**. 366 (C. **99**. I. 1123) beschriebenen Aminomethylindazol (aus asymm. Xylidin) dargestellt; Aggregate gelber, rechtwinkliger Platten aus Lg.; federbartartige Nadeln aus W., F. 105,5—106,5°; sll. in Aceton, $CHCl_3$, h. A., Bzl.; zll. in Ä.; wl. in k. W. und Lg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1773—97. 26/6. [12/6.] Analyt.-chem. Lab. des eidgenöss. Polytechnikums. Zürich.)

STELZNER.

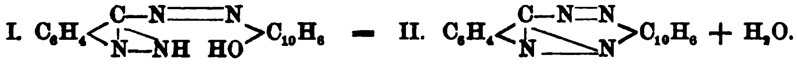
O. Kühling, *Über die Reduktion des Tolualloxazins.* Bei der Einw. von HJ auf das *Tolualloxazin* (I.; Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2365; C. **91**. II. 428) entsteht das *Tetrahydrotolualloxazin* (II.); mkr., rötliches Pulver, das oberhalb 300° schmilzt; fast unl. in W., A., Ä., Aceton; ll. in starken SS., Alkalien und (viel) Ammoniak.

Das Chlorhydrat, $C_{11}H_{12}N_4O_2 \cdot HCl$, und Jodhydrat krystallisieren in gelben Nadeln und werden durch W. zerlegt. — Das gelatinöse, gleichfalls gelbe Ag-Salz schwärzt sich äufserst leicht. — Durch $PtCl_4 \cdot 2HCl$ wird das Tetrahydroprod. zum *Dihydrotolualloxazin* (III. oder IV.) oxydiert; die nur schwierig zu erhaltende Substanz scheidet sich aus NH_3 auf Zusatz von Essigs. in hellgelben Nädelchen ab, welche dicht oberhalb 300° unter Zers. schm.; zll. in h. W., A.; unl. in Ä., Aceton, Bzl., SS.; die gelbliche wss. Lsg. fluoresziert bläulich; die gelben alkalischen Lsgg. zeigen grünlichblaue Fluoreszenz; das orangegelbe Ag-Salz ist lichtempfindlich; Salpeters.



oxydiert zu Tolualloxazin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1650—53. 26/6. [30/5.] Anorgan. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

Eug. Bamberger, *Über Anhydrisierung von β-Naphtolazofarbstoffen.* Die im voranstehenden Referat beschriebenen Indazolyl-β-naphtolazofarbstoffe wandeln sich beim Kochen mit den verschiedensten Solvenzien in Anhydride um, z. B.:



Die Geschwindigkeit der Anhydrisierung ist abhängig von der Temperatur u. der Art des Lösungsmittels (vergl. die Tabellen des Originals); als besonders wirksam erwiesen sich hydroxylhaltige Fll. — *Indazolylazo-β-naphtolanhydrid* (II.) wurde durch 7-stündiges Kochen von I. mit Amylalkohol dargestellt; goldgelbe, seidenglänzende, verfilzte Nadeln, die bei 249° ohne Zers. schm.; Lsg. in konz. Schwefels. oder Salzs. fuchsinrot; in Bzl., Toluol, Xylol trat eine gelbgrüne Fluoreszenz auf; sll. in $CHCl_3$, sonst zwl. — *Dimethylindazolylazo-β-naphtolanhydrid*, $C_{19}H_{14}N_4$. Orangegelbe, verfilzte Nädelchen aus Eg.; F. 217°; die blauviolette Lsg. in konz. Schwefels. färbt sich auf Wasserzusatz blaustichig-rot und scheidet dann gelbe Anhydridflocken ab; konz. Salzs. färbt rotviolett unter B. eines swl. Chlorhydrats; das Anhydrid ist ll. in h. $CHCl_3$, sonst zwl. — Verss., das *Phenylazo-β-naphtol*, $C_6H_5.N{:}N.C_{10}H_6.OH$, in ein analoges Anhydroprod. umzuwandeln, verliefen resultatlos. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1797—1802. 26/6. [12/6.] Analyt.-chem. Lab. d. eidgenöss. Polytechnikums. Zürich.) STELZNER.

Eug. Bamberger, *Notizen.* I. Acetylierung von α-Naphtylamin. Die Identifizierung des α-Naphtylamins durch Überführung in *α-Acetnaphtalid*, $C_{10}H_7 \cdot NH.COCH_3$, vom F. 159° ist deshalb eine unsichere, weil bei längerem Kochen des Amins mit überschüssigem Anhydrid gleichzeitig sehr erhebliche Mengen von *Diacetyl-α-naphtylamin*, $C_{10}H_7 \cdot N(COCH_3)_2$, entstehen, welche den F. des Prod. erniedrigen. Die reine Diacetylverb. krystallisiert aus Lg. oder A. in sehr schönen, wasserhellen, glasglänzenden, nach GRUBENMANN rhombischen Prismen; F. 128—129°. — β-Naphtylamin und Anilin liefern bei gleicher Behandlung nur wenig Diacetylprod.

II. Benzolsulfonierung von asymmetrischen Alkylphenylhydrazinen Schon von SOLONINA (Journ. russ. phys. chem. Ges. **29**. 404; C. **97**. I. 848) ist darauf

hingewiesen worden, dafs bei dem HINSBERG'schen Verf. zur Trennung primärer und sekundärer Amine, die Alkali-Löslichkeit, bezw. -Unlöslichkeit der erhaltenen Benzolsulfonylderivate zu Täuschungen Anlafs geben kann, da unter gewissen Reaktionsbedingungen auch primäre Basen in in Alkali unl. Disubstitutionsprodd. übergehen. Ähnliche Erfahrungen hat der Vf. bei den asymmetrischen Alkylphenylhydrazinen gemacht. Wenn man *asymmetrisches Methylphenylhydrazin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot NH_2$, mit Benzolsulfochlorid und Alkali schüttelt, so entsteht neben dem normalen alkalil. *Benzolsulfonsäuremethylphenylhydrazid*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, vom F. 131,5 bis 132°, alkaliunl. *Dibenzolsulfonylmethylphenylhydrazin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$, glänzend weifse, harte Prismen aus A.; F. 169—170°; ll. in Bzl.; wl. in Lg., k. A. — Die *Benzoylverbindung* der ersteren Substanz, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N(COC_6H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, krystallisiert aus A. in flachen Nadeln vom F. 119°. — Analog gab *asymmetrisches Äthylphenylhydrazin*, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot NH_2$, das alkalil. *Benzolsulfosäureäthylphenylhydrazid*, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (Nadeln; F. 96°; ll. in A.; sll. in Aceton; wl. in Lg.) und das alkaliunl. *Dibenzolsulfonyläthylphenylhydrazin*, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$ (gezackte Nadeln aus A. oder Lg.; F. 140—141°).

III. Nachweis von Hydroxylamin. Folgende Farbrk., welche jedoch durch die Anwesenheit gewisser Substanzen verhindert wird, kann zur Erkennung von Hydroxylamin (und dessen β-Substitutionsprodd.) dienen. Man übersättigt die zu prüfende Lsg. mit Na-Acetat, fügt eine Spur Benzoylchlorid hinzu, schüttelt, säuert mit verd. Salzs. an und tropft etwas $FeCl_3$ ein, eine violettrote Färbung (auf B. von Benzhydroxams. beruhend) zeigt die Ggw. von $NH_2 \cdot OH$ an.

IV. Nachweis und Abscheidung von Aldehyden und Ketonen. Für die genannten Zwecke hat sich das *p-Nitrophenylhydrazin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ (BAMBERGER, KRAUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1834; C. **96**. II. 488) als ganz besonders geeignet erwiesen. Die p-Nitrophenylhydrazone (vgl. das folgende Ref.) krystallisieren sehr leicht, zeigen angenehme Löslichkeitsverhältnisse und geben überdies meist intensiv gefärbte Alkalilsgg.; so sind z. B. alkal. Lsgg. des Acetaldehyd- und Aceton-p-nitrophenylhydrazons tiefrot (ebenso wie diejenigen des β-Formyl-, β-Acetyl- u. β-Benzoyl-p-nitrophenylhydrazins), die des Formaldehydderivates violettrot und die der p-Nitrosazone des Glukose und Laktose tief blau gefärbt. — Auch der *Formaldehyd* läfst sich durch sein *p-Nitrophenylhydrazon*, $CH_2 : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, gut nachweisen, welches sich aus Bzl. in moosartig gruppierten, glänzenden, gelben Nadeln vom F. 181—182° abscheidet, welche in Bzl., A. sd. W. zwl. sind. — Vor dem zu ähnlichen Zwecken häufig gebrauchten p-Bromphenylhydrazin besitzt das Nitroderivat den Vorteil anscheinend unbegrenzter Haltbarkeit.

V. Demonstration des Massenwirkungsgesetzes, angewendet auf schwache Elektrolyte. Die in der Herabminderung des elektrolytischen Dissociationsgrades bestehende Wirkung gleichnamiger Anionen wird häufig durch den Nachweis demonstriert, dafs bei Ggw. von viel K-Acetat Essigs. Ferrosulfid nicht mehr zu zers. vermag; dieses Phänomen läfst sich noch eleganter durch den Versuch zeigen, dafs Essigs. bei Anwesenheit von gröfseren Mengen Acetaten, Nitrite nicht, bezw. nur sehr langsam zerlegt, dafs also unter diesen Bedingungen die bekannte Blaufärbung der KJ-Stärke-Lsg. überhaupt nicht oder erst nach längerer Zeit auftritt.

VI. Zur Demonstration der Umwandlung von Phenylhydrazin in Diazobenzol empfiehlt der Vf. als Oxydationsmittel Mercuriacetat u. als Indikator für das erzeugte Diazosalz-α-Naphtylamin; hierbei tritt die intensiv violettrote Farbe des Benzolazo-α-naphtylamins fast momentan auf.

VII. Über die sogenannte Benzilreaktion. Die von LAURENT (LIEBIG's Ann. **17**. 91) aufgefundene violette Farbrk., welche *Benzil*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, mit alkoh. KOH — nach LIEBERMANN u. HOMEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 1975) mit Sicherheit erst beim Einkochen der Fl. — giebt, beruht, wie R. SCHOLL jetzt

festgestellt hat, auf B. eines (wahrscheinlich chinhydronartigen) Kondensationsprod. aus Benzil und *Benzoin*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$; dem entspricht, dafs völlig reines Benzil diese Färbung, welche man fortan richtiger als *Benzil-Benzoin-Rk.* bezeichnen wird, nicht giebt. Das Verschwinden der Färbung beim Schütteln der Fl. mit Luft wäre dann auf eine Oxydation des Benzoins zu Benzil zurückzuführen. — Auch der analogen, vom Vf. aufgefundenen Farbrk. gewisser 1,2-Diketone (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 863) dürfte die gleiche Ursache zu Grunde liegen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1803—10. 26/6. [12/6]. Analyt.-chem. Lab. d. eidgenöss. Polytechnikums Zürich.)

STELZNER.

Ellis Hyde, *Zur Kenntnis des p-Nitrophenylhydrazins.* Der Vf. hat folgende Derivate des von BAMBERGER (vergl. das voranstehende Ref.) zur Charakterisierung von Ketoverbb. empfohlenen *p-Nitrophenylhydrazins*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$, dargestellt: Pikrat, $C_6H_7N_3O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, rote Nadeln aus W., F. 119—120°; l. in h. W., A., Aceton; unl. in Lg., Bzl. — *β-Formylverbindung*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot COH$; strohgelbe Nadeln, F. 182°, ll.; Lsg. in NaOH intensiv rot. — *β-Acetylverbindung*, $C_8H_9N_3O_3$, hellgelbe Nadeln aus A. und W., F. 205,5—206° (vgl. FREUND und HAASE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1316; C. **93**. II. 263); ll. in A., h. W.; swl. in Bzl., Lg.; Lsg. in verd. Alkali tiefrot. — Na-Salz, $C_8H_8N_3O_3Na$, rotes Pulver. — Die durch Erhitzen von p-Nitrophenylhydrazin mit Benzoësäureanhydrid auf 100° erhaltene *β-Benzoylverbindung*, $C_{13}H_{11}N_3O_3$, krystallisiert aus A. in rotgelben Nadeln vom F. 193°; ll. in Aceton, h. A.; wl. in sd. W., Bzl., Toluol; Lsg. in verd. Alkali tiefrot. — Beim vierstündigen Erhitzen des Hydrazins mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat auf 170 bis 180° bildet sich das *Triacetylderivat*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(COCH_3) \cdot N(COCH_3)_2$, seidenglänzende Nadeln, F. 179—180°; l. in h. W., Bzl., Eg., A.; die Verseifung mit verd. Alkali ergab das obige Monoacetylprod. — Bei der Einw. von CH_3J für sich auf Acetyl-p-nitrophenylhydrazin entsteht *p-Nitranilin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, bei Ggw. von Na-Methylat jedoch *β-Acetyl-α,β-dimethyl-p-nitrophenylhydrazin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot COCH_3$, gelbe Nädelchen aus A., F. 160—161°; l. in A., W., Bzl.; die Abspaltung der Acetylgruppe gelang nicht. — *p-Nitrophenylsemicarbazid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, aus dem salzs. Hydrazin und K-Cyanat in W.; gelbe Nädelchen, F. 211—212° unter Zers.; ll. in h. A., W., Aceton; wl. in Bzl., Lg., Toluol; Lsg. in verd. NaOH orangerot. — *Acetaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_3$, dunkelgoldgelbe, glänzende Nadeln, F. 128,5°; unl. in PAe.; ll. in Aceton, A., Lg., Bzl., Ä.; Lsg. in NaOH dunkelrot. — *Benzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, rote Krystalle, F. 90°; sll. in Aceton; ll. in h. A., Bzl.; unl. in Lg., PAe.; Lsg. in NaOH hell ponceaurot, auf Zusatz von A. tief violettstichig rot. — *m-Nitrobenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, orangerote, glänzende Blättchen, F. 247°; sll. in Aceton; wl. in h. A., Bzl., Lg., leichter in Nitrobenzol; Lsg. in NaOH schwach violett, auf Zusatz von A. tief violettrot. — *p-Nitrobenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}N_4O_4$, rote, intensiv violett leuchtende, flache Nadeln, F. 249°; swl. in A., Bzl., leichter in Amylalkohol; sll. in Aceton; Lsg. in wss. NaOH schwach violett, nach Alkoholzusatz tief violettblau. — *Acetophenon-p-nitrophenylhydrazon*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$, orangerote, seideglänzende Nadeln, F. 184—185°; l. in A., Bzl., Lg., Aceton; Lsg. in NaOH schwach rosa, auf Zusatz von A. tief rot. — *Benzophenon-p-nitrophenylhydrazon*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2$, schwefelgelbe, verfilzte Nadeln, F. 154—155°; l. in Essigs., A., Bzl., Aceton; unl. in h. W., wss. NaOH; Lsg. in alkoh. NaOH tief himbeerrot. — *Zimmtaldehyd-p-nitrophenylhydrazon*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, orangerote, glänzende Krystalle, F. 195°; zl. in A., Bzl., Aceton; unl. in W., PAe.; Lsg. in h. NaOH schwach violett, auf Zusatz von A. tief violettrot. — *Brenztraubensäure-p-nitrophenylhydrazon*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot COOH$, schwefelgelbes Pulver aus A., F. 219—220°; l. in Aceton, A.; wl. in Bzl., Lg., $CHCl_3$. —

Benzil-p,p'-dinitrosazon, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, in Eg. dargestellt und aus Pyridin durch Ä. gefällt; gelbes, krystallin. Pulver, F. 290°; sll. in Pyridin, Nitrobenzol, sonst nur wl. — *Phenanthrenchinon-p-nitrophenylhydrazon*, $\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ | \\ C_6H_4 \cdot CO \end{array}$, rote Nädelchen aus Xylol, F. 245°; wl. in Ä., Lg., A., leichter in Bzl., Xylol; sll. in Nitrobenzol; Lsg. in alkoh. NaOH violett.

Die *p-Nitrophenylosazone von Zuckern* lassen sich leicht durch Erwärmen der Komponenten in Eg. bereiten; die aus der Pyridinlsg. durch Ä. gefällten Prodd. sind rote, unl. Pulver: nebenher entstehen Nitrobenzol, p-Nitranilin u. Monoacetyl-p-nitrophenylhydrazin. — *p,p'-Dinitroglucosazon*, $C_6H_{10}O_4(N_2H \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$, F. 257° unter Zers.; Lsg. in wss.-alkoh. NaOH tief indigblau. — *Dinitromaltosoosazon*, $C_{24}H_{30}N_6O_{13}$, F. 261° unter Zers. — *Dinitrolaktosazon*, $C_{24}H_{30}N_6O_{13}$, F. 258° unter Zers.; die Lsg. in NaOH ist intensiv diphenylaminblauartig gefärbt.

Versuche zur Darstellung von Indolderivaten aus p-Nitrophenylhydrazonen sind schon von Bamberger und Sternitzki (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1307; C. **93**. II. 266) am Aceton-p-nitrophenylhydrazon gemacht worden; die von denselben beim Verschmelzen dieser Substanz mit $ZnCl_2$ in minimaler Menge erhaltene Verb. vom F. 61—62° wurde jetzt unter verschiedenen Versuchsbedingungen wiedergewonnen und als *2,4-Dichloranilin*, $C_6H_3Cl_2 \cdot NH_2$, erkannt. — Konz. Salzs. erzeugt aus dem p-Nitrophenylhydrazin bei 200° eine schwarze M., aus welcher *p-Chloranilin*, $C_6H_4Cl \cdot NH_2$, isoliert werden konnte; eine verdünntere S. gab bei 120—130°, neben dem unveränderten Hydrazin, *Nitrobenzol* und *p-Nitranilin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1810—18. 26/6. [12/6.] Analyt.-chem. Lab. des eidgenöss. Polytechnikums. Zürich.)

Stelzner.

Marius Rougy, *Über einige neue gefärbte Hydrazone.* Während die Hydrazone des Benzaldehyds und analoger aromatischer Aldehyde farblos sind, sind die sulfonierten und nitrierten Hydrazone stark gefärbte Verbb. Auch folgende Nitrophenylhydrazone sind gefärbt: *o-Nitrobenzaldehyd-m-nitrophenylhydrazon*, $(NO_2)^2C_6H_4(CH)^1 : N \cdot (NH)^3C_6H_4(NO_2)^1$, rote Krystalle, F. 203°, unl. in k. A., ll. in h. A., l. in Bzl. u. Ä., unl. in Lg. — *m-Nitrobenzaldehyd-m-nitrophenylhydrazon*, $(NO_2)^3C_6H_4 \cdot CH^1 : N \cdot (NH)^3C_6H_4(NO_2)^1$, braune Krystalle, F. 209°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in Lg. — *p-Nitrobenzaldehyd-m-nitrophenylhydrazon*, $(NO_2)^4C_6H_4.CH^1 : N.(NH)^3C_6H_4(NO_2)^1$, rote Kryst., F. 216°, wl. in k. A., unl. in Lg., l. in Ä. u. Bzl. — *o-Sulfobenzaldehyd-m-nitrophenylhydrazon*, $(HSO_3)^2C_6H_4 \cdot (CH)^1 : N \cdot (NH)^3C_6H_4(NO_2)^1$, orangegelbe Krystalle, ll. in A. Lsg. färbt Wolle orangegelb. — *Salicylaldehyd-m-nitrophenylhydrazon*, $(OH)^1 \cdot C_6H_4 \cdot CH^2 : N \cdot (NH)^3C_6H_4(NO_2)^1$, braune Krystalle, F. 76°, l. in Ä., Bzl., A., unl. in Lg. — *m-Nitroacetophenonphenylhydrazon*, $(NO_2)^3C_6H_4 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, orangegelbe Nadeln, F. 126°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in Lg. — *Nitroacetophenon-o-sulfophenylhydrazon*, $(NO_2)^3C_6H_4 \cdot C(CH_3) : N \cdot (NH)^2C_6H_4(SO_3H)^1$, gelbe Krystalle, welche im sauren Bade Wolle wie Auramin gelb färbten. — *m-Nitrophenylpyrazolon*, $(NO_2)^1 \cdot C_6H_4N^3 < \begin{array}{l} N : C \cdot CH_3 \\ CO—CH_2 \end{array}$, aus 1 Mol. m-Nitrophenylhydrazin und 1 Mol. Acetessigester dargestellt, braune Krystalle, F. 119°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in Lg. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 593—97. 20/6. Mühlhausen. Lab. v. Noelting.) Hesse.

A. Werner u. W. Skiba, *Über Umlagerungen in der Benzhydroxamsäuregruppe.* Die aus *Benzhydroximsäurechlorid*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot Cl$, u. benzoës. Ag erhältliche *Dibenzhydroximsäure*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot O \cdot COC_6H_5$, vom F. 95° (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2198; C. **94**. II. 687) zerfällt bald in *Dibenzhydroxamsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot C_6H_5$, *Benzildioximhyperoxyd*, $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C —— C \cdot C_6H_5 \\ N \cdot O \cdot O \cdot N \end{array}$, u. *Benzoës.*, $C_6H_5 \cdot COOH$.

Bei Verss., Nitro- und Chlorderivate der Dibenzhydroxims. aus substituierten Hydroximsäurechloriden u. Ag-Salzen geeigneter Benzoëss. darzustellen, ergab sich, daſs an Stelle der erwarteten Verbb. gleich die Zersetzungsprodd. derselben: Acylbenzhydroxamss., substituierte Benzildioximhyperoxyde und Benzoëss. erhalten werden. Es zeigte sich ferner, daſs allgemein der Eintritt der Nitrogruppe in einen der Phenylreste die B. der Acylhydroxamss. zurückdrängt und die B. von Dioximhyperoxyden begünstigt; dieser Einfluſs äuſsert sich am stärksten, wenn der Substituent ein Kern des Hydroximsäurechlorids — speziell in der p-Stellung — sitzt. — Die Unbeständigkeit der Dibenzhydroximss.. erklären die Vff. durch die Neigung derselben, S. abzuspalten; der hierbei entstehende ungesättigte Rest R·C(:N·O) polymerisiert sich dann zu Dioximhyperoxyden oder vereinigt sich mit der S. zu Acylhydroxamss. — Bei der Einw. von m-chlorbenzoës. Ag auf Benzhydroximsäurechlorid in abs. Ä. bildete sich nur wenig Benzildioximhyperoxyd vom F. 114—115°; Hauptprod. der Rk. war die auch aus Benzhydroxams. und m-Chlorbenzoylchlorid in Soda erhältliche *m-Chlorbenzoylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Cl) \cdot OH$, prismatische Krystalle aus A. vom F. 156°. — Aus m-nitrobenzoës. Ag und Benzhydroximsäurechlorid entstand ein Gemisch von Benzildioximhyperoxyd, m-Nitrobenzoës. und viel *m-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, rosettenförmige Nadeln aus Bzl. vom F. 151°. — Das Reaktionsprodukt aus p-nitrobenzoës. Ag und Benzhydroximsäurechlorid bestand aus viel Benzildioximhyperoxyd, p-Nitrobenzoës. und *p-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure*, $C_{14}H_{10}N_2O_5$, glänzende Krystalle aus Methylalkohol, die bei 172° schm. — o-Nitrobenzoës. Ag u. Benzhydroximsäurechlorid ergaben *o-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure*, $C_{14}H_{10}N_2O_5$, parallel verwachsene Prismen aus Methylalkohol vom F. 131—132°. — Die Einw. von m-nitrobenzoës. Ag auf m-Nitrobenzhydroximsäurechlorid ergab als Hauptprod. *m-Dinitrobenzildioximhyperoxyd*, $C_{14}H_8N_4O_6$, Nadeln vom F. 182—184°; ferner lieſs sich m-Nitrobenzoës. nachweisen u. in geringer Menge *m-Nitrobenzoyl-m-nitrobenzhydroxamsäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, Nadeln aus A, welche bei 153—154° schm. Als die Vff. letztere S. auch aus m-Nitrobenzoylchlorid und Hydroxylamin in Sodalsg. bereiteten, erhielten sie nebenher die in A. leichter l. *m-Nitrobenzhydroxamsäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$; Kügelchen aus A., die sich bei 151° verflüssigen und von $FeCl_3$ kirschrot gefärbt werden. — Die Hauptprodd. der Rk. zwischen benzoës. Ag und m-Nitrobenzhydroximsäurechlorid waren Benzoës. und m-Dinitrobenzildioximhyperoxyd; die *Benzoyl-m-nitrobenzhydroxamsäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, lange Nadeln vom F. 153—154°, entstand nur in untergeordneter Menge. — p-Nitrobenzoës. Ag lieferte mit p-Nitrobenzhydroximsäurechlorid ein Prod., aus welchem nur *p-Dinitrobenzildioximhyperoxyd*, $C_{14}H_8N_4O_6$ (Nadeln aus A.; F. 196—198°), und p-Nitrobenzoës. extrahiert werden konnten. — Die *p-Nitrobenzoyl-p-nitrobenzhydroxamsäure*, $C_{14}H_9N_3O_7$ (Glänzende, an der Luft bald matt und undurchsichtig werdende Nadeln aus A.; F. 173—176°), wurde aus p-Nitrobenzoylchlorid und Hydroxylamin neben *p-Nitrobenzhydroxamsäure*, $C_7H_6N_2O_4$ (Rötliche Nadeln aus A.; F. 177°) erhalten. — Die *Benzoyl-p-nitrobenzhydroxamsäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, welche sich unter den Einwirkungsprodd. von benzoës. Ag auf p-Nitrobenzhydroximsäurechlorid nicht fand, wurde aus p-Nitrobenzhydroxams. und Benzoylchlorid bereitet; Blättchen aus A.; F. 178°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1654—66. 26/6. [Mai]. Univ.-Lab. Zürich.) STELZNER.

A. Trillat, *Über einige Derivate des asymmetrischen Tetramethyldiamidodiphenyläthans.* Das früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1113; C. **99**. I. 1240) beschriebene as-Tetramethyldiamidodiphenyläthan, $CH_3 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, giebt ein Dichlorhydrat, $C_{18}H_{24}N_2 \cdot 2HCl$, weiſses Krystallpulver, F. 225° unter Zers., l. in A. u. W., fast unl. in Aceton. — Sulfat, $C_{18}H_{24}N_2 \cdot H_2SO_4$, hygroskopische Krystalle, F. 188

bis 189°. — Acetat, $(C_{18}H_{24}N_2)\cdot 2C_2H_4O_2$, lange, an der Luft rot werdende Nadeln. — Bromäthylat, $C_{18}H_{24}N_2\cdot C_2H_5Br$, weiße Krystalle, F. 224—225°, l. in A. und W., wl. in Aceton. — Jodäthylat, $C_{18}H_{24}N_2\cdot 2C_2H_5J$, F. 228—230°. — Das bei Einw. von Br, bezw. J auf die essigs. Lsg. der Base gewonnene Tribromid, $C_{18}H_{21}N_2Br_3$, bezw. Trijodid, $C_{18}H_{21}N_2J_3$, sind wenig beständige Körper. — *Dinitrotetramethyldiamidodiphenyläthan*, $C_{18}H_{22}N_2(NO_2)_2$, prismatische, gelbe Krystalle, F. 195—196°, unl. in W., l. in Eg. — Bei Einw. von salpetriger S. auf as-Tetramethyldiamidodiphenyläthan entsteht kein Nitrosoderivat, sondern ein Nitroprod., F. 163—164°, wahrscheinlich p-Nitrodimethylanilin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1404—6. [5/6.*].) HESSE.

L. **Tétry**, *Untersuchung einiger substituierter Diphenylanthrone.* Vf. hat die von HALLER und GUYOT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 876; C. **97**. II. 973) beschriebene Einw. von Phenyloxanthranylchlorid auf Bzl. etc. in Ggw. von $AlCl_3$ auf andere Verbb. ausgedehnt und hierbei folgende Anthrone erhalten: *Methoxydiphenylanthron* (I.) entsteht bei der Kondensation von Anisol mit Phenyloxanthranylchlorid in Ggw. von $AlCl_3$, farblose Prismen, F. 180—181°, l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Färbung. — *Äthoxydiphenylanthron*, in gleicher Weise aus Phenetol erhalten, farblose Krystalle, F. 159—160°. — *Dimethylamidodiphenylanthron* (II.), aus Dimethyl-

$$\text{I.}\ \begin{matrix} C_6H_5-C—C_6H_4(OCH_3) \\ C_6H_4<CO>C_6H_4 \end{matrix} \qquad \text{II.}\ \begin{matrix} C_6H_5-C—C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4<CO>C_6H_4 \end{matrix}.$$

anilin, Phenyloxanthranylchlorid und $AlCl_3$ gewonnen, gelbe, durchsichtige Prismen, F. 215°. — *Diäthylamidodiphenylanthron*, gelbe Prismen (aus Toluol), F. 194—195°. Die beiden letzten Verbb. zeigen eine gelbe Färbung, während Diäthylamidoanthrachinon rot gefärbt ist. Das Diphenylanthron ist also ein schwächeres Chromogen als Anthrachinon. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1406—7. [5/6.*] Nancy. Lab. von HALLER.) HESSE.

C. **Graebe**, *Über Imine des Benzophenons und über die Konstitution des Auramins.* Der Ersatz des Ketonsauerstoffes im Benzophenon, $OC(C_6H_5)_2$, durch :NH oder :$N\cdot C_6H_5$ gelingt nur dann leicht, wenn mindestens ein H-Atom in o-Stellung zur CO-Gruppe durch andere Elemente oder Radikale ersetzt ist. So reagiert das *2,2'-Dioxybenzophenon* (die *Xanthonsäure*) leicht mit Ammoniak unter B. des *2,2'-Dioxybenzophenonimins*, NH : $C(C_6H_4\cdot OH)_2$, einer Verb., welche schon GRAEBE und EICHENGRÜN (LIEBIG's Ann. **269**. 321; C. **92**. II. 72) erhalten, jedoch als 2-Oxy-2'-aminobenzophenon formuliert haben, u. von der sie nachwiesen, daſs sie in Xanthon, dagegen nicht in Acridon überführbar ist. — Auf 4,4'-Dioxybenzophenon wirkt NH_3 dagegen nicht ein. — 2-Oxybenzophenon läſst sich nicht direkt in ein Imin überführen, liefert aber mit Anilin bei 130—140° das *2-Oxybenzophenonphenylimin*, $HO\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. — Durch Erhitzen mit Anilin auf 195—200° geben ferner 2,4'-Dioxy- und 2,3,4-Trioxybenzophenon fast quantitativ, m- und p-Oxy-, o-Nitro- und o-Aminobenzophenon, sowie p,p'-Dioxybenzophenon dagegen überhaupt kein Phenylimin. Die aus dem o-Methylderivat zu erzielende Ausbeute ist nur gering; das o,o'-Dioxybenzophenon geht unter gleichzeitiger Schlieſsung des Xanthonringes in Xanthonphenylimin (vgl. das zweitfolgende Ref.) über. — Benzophenon reagiert mit Anilin erst bei 240—250°; das *Benzophenonphenylimid*, $C_6H_5\cdot N : C(C_6H_5)_2$, stellt man zweckmäſsig dar, indem man (die 3—4-fache Menge der Theorie) Anilin langsam zu in einem Fraktionierkölbchen auf die angegebene Temperatur erhitztem Benzophenon zutropfen läſst. — Unter diesen Bedingungen giebt auch das p,p'-Dioxybenzophenon ein orangegelbes Phenylimin. — Durch H_2S wird in den Phenyliminen der Anilinrest durch Schwefel ersetzt; aus dem Xanthonphenylimin entsteht so das Xanthion (vgl. das zweitfolgende Ref.). — Für das *Auramin* haben GRAEBE u. FEHRMANN die Ketoniminformel $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C : NH$ aufgestellt und angenommen, daſs bei

der Salzbildung die SS. sich mit der NH-Gruppe vereinigen. Für die Salze dieses Farbstoffs nahm dann später STOCK (J. pr. Ch. [2] **47**. 401; C. **93**. II. 44) die chinonartige Konstitution $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) : C_6H_4 : N(CH_3)_2 \cdot X$ an, indem er sich auf seine Darst. eines Acetyl-, Methyl- und Phenylderivates stützte. Da jedoch keine dieser Verbb. in reinem Zustande erhältlich war, die Salze des Auramins ebenso wie die freie Base und andere Benzophenonimine gelb gefärbt sind und ferner das Auramin mit Methylanilin nicht reagiert, während es mit Anilin unter NH_3-Entw. in Phenylauramin übergeht, so schliefst der Vf., dafs seine Formulierung die richtige ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1678—83. 26/6. [5/6.] Chem. Inst. d. Univ. Genf.)
STELZNER.

C. Graebe und **F. Keller**, *Über o-Derivate des Benzophenonphenylimins.* (Vgl. das voranstehende Ref.) *o-Oxybenzophenonphenylimin*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot C(: N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$, durch 2—3-stündiges Erhitzen von o-Oxybenzophenon mit Anilin auf 190—200° dargestellt; intensiv goldgelbe Säulen aus A.; F. 138,5° (korr.); unl. in W., wss. Alkalien; zll. in h. A.; die Lsg. in 18% ig. Salzs. zerfällt langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen in o-Oxybenzophenon u. Anilin; die gleiche Spaltung wird von W. bei 150° bewirkt. — Acetylverb., $C_{21}H_{17}O_2N$, hellgelbe Blättchen aus A., F. 129°; das gelbe Chlorhydrat, $C_{21}H_{17}O_2N \cdot HCl$, zerfällt beim Kochen mit W. in o-Oxybenzophenon, Anilin u. Essigs. — Beim 6-stündigen Erhitzen von 1 Tl. o-Methoxybenzophenon mit 3 Tln. Anilin auf 200° entsteht das *o-Methoxybenzophenonphenylimin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(: N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$; gelbe Nadeln aus A.; F. 77°. — *2,4'-Dioxybenzophenonphenylimin*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$, aus gleichen Tln. o,p'-Dioxybenzophenon und Anilin bei 190—200°; dunkelgelbe Nadeln oder Säulen; F. 214°; die grünlichgelbe Diacetylverb. $(CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_4)_2C : N \cdot C_6H_5$, ergiebt ein hellgelbes Chlorhydrat, $C_{23}H_{19}O_4N \cdot HCl$. — *2,3,4-Trioxybenzophenonphenylimin*, $(HO)_3C_6H_2 \cdot C(: N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$, aus dem Alizaringelb A und Anilin; braungelbe, in W. unl., in A. und Alkalien mit gelber Farbe ll. M. vom F. 95°. — Das aus o-Chlorbenzoës. erhältliche *o-Chlorbenzophenon*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$, krystallisiert aus $CHCl_3$ + Lg. in Tafeln; F. 45,5°; Kp. 330° (korr.); beim 3—4-stündigen Erhitzen mit Anilin auf 200° geht es in das *o-Chlorbenzophenonphenylimin*, $Cl \cdot Cl_6H_4 \cdot C(: N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$, über, hellgelbe Nadeln oder Säulen aus A., die bei 128° schm. und in A. wl., in $CHCl_3$ mit gelber Farbe ll. sind. — Durch 5—6-stündiges Erhitzen von Phenyl-o-tolylketon mit Anilin auf 200° erhält man das *o-Methylbenzophenonphenylimin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(: N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$; hellgelbe Säulen aus A.; F. 104,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1683—88. 26/6. [5/6.] Chem. Inst. Genf.)
STELZNER.

C. Graebe u. **F. Röder**, *Über das Oxim und das Phenylhydrazon des Xanthons.* Während sich das Xanthon (I.) und Thioxanthon (II.) gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin indifferent verhalten, gelang es, aus dem im folgenden beschriebenen, der Verb. II isomeren Xanthion (III.) das Xanthonoxim und -phenylhydrazon darzustellen. —

I. $O<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>CO$; II. $S<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>CO$; III. $O<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>CS$.

Das *Xanthonphenylimin*, $O(C_6H_4)_2C : N \cdot C_6H_5$, ist (vgl. die beiden voranstehenden Reff.) durch 2—3-stündiges Erhitzen von 2,2'-Dioxybenzophenon mit Anilin auf 200° erhältlich; goldgelbe Krystalle aus A.; F. 134,5°; die gelbe Lsg. in konz. Schwefels. fluoresziert grün; konz. Salzs. erzeugt ein intensiv gelbes Chlorhydrat, welches beim Kochen mit W. in Xanthon und Anilin zerfällt; durch Glühen mit Zinkstaub entsteht Xanthen. — *Xanthion* (III.) bildet sich bei der Einw. von H_2S auf die alkoh. Lsg. des Phenylimins; dichroitische Nadeln, die im auffallenden Licht dunkelrot oder braunrot, im durchfallenden gelb erscheinen; die grüne alkoh. Lsg.

fluoresziert stark rot oder rotbraun; die intensiv grüne Lsg. in wenig CS_2 fluoresziert kaum; dagegen zeigt die gelbe Lsg. in konz. Schwefels. wieder grüne Fluorescenz; F. 156°. — *Xanthonoxim*, $O(C_6H_4)_2C:N\cdot OH$, entsteht durch Erhitzen alkoh. Xanthionlsgg. mit salzs. Hydroxylamin und Soda; krystallin. M.; F. 161°; die hellgelbe Lsg. in konz. Schwefels. fluoresziert blau. — Das analog durch 4—5-stündiges Kochen von Xanthion mit überschüssigem Phenylhydrazin in A. bereitete *Xanthonphenylhydrazon*, $O(C_6H_4)_2C:N\cdot NH\cdot C_6H_5$, krystallisiert aus A. in goldgelben Nadeln; F. 152°; konz. Schwefels. l. mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; beim Übergiefsen mit konz. Salzs. bildet sich ein orangegelbes, wl. Chlorhydrat, das beim Erwärmen mit orangegelber Farbe aufgenommen wird; beim Kochen dieser Lsg. fällt Xanthon aus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1688—90. 26/6. [5/6.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

Eugène Charabot, *Über die sogenannte Isomerisation des Linalools.* Veranlafst durch die Arbeit von STEPHAN (J. pr. Chem. **58**. 109) hat der Verfasser versucht, Linalool durch Einwirkung von alkohol. KOH zu isomerisieren. Es wurde aber festgestellt, dafs Linalool dem alkoh. KOH gegenüber beständig ist, es bleibt unverändert, die B. eines optisch isomeren A. findet nicht statt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 549—52. 5/6. Sorbonne. Fakultät der Wiss. Organ. Lab.) HESSE.

August Klages, *Umlagerungen in der Reihe des Carvons.* Durch 8-stündiges Kochen mit gleichen Teilen Ameisensäure läfst sich *Carvon* in *Carvakrol* umlagern. Letzteres läfst sich ebenso wie *Thymol* aus einer stark alkal. Lsg. mit Wasserdampf abdestillieren, so dafs unreine alkal. Lsgg. dieser Phenole durch Wasserdampfdest. von nichtphenoligen, flüchtigen Verbb. nicht befreit werden können. — *Nitrosocarvakrol* läfst sich durch Einw. von Na-Nitrit auf die Lsg. von Carvakrol in alkohol. HCl gewinnen, F. 153°. — *Nitrosothymol*, in gleicher Weise dargestellt, F. 161—162°. *Dihydrocarvon* giebt beim Kochen mit wasserfreier Ameisens. *Carvenon*, eine vereinfachte Darstellungsmethode des letzteren. Die Umlagerung erfolgt in der von TIEMANN u. SEMMLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2889; C. **99**. I. 105) angegebenen Weise, indem als Zwischenprod. Carvon gebildet wird. Analog findet die Umlagerung von Carvon in Carvakrol statt. Als Zwischenprod. wäre Eucarvon oder ein diesem isomeres Keton anzunehmen. Denn Eucarvon geht auch leicht in Carvakrol über (BAEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 812; C. **94**. I. 905). Die Wanderung der doppelten Bindung in den Kern erfolgt also durch Aufspaltung eines intermediär gebildeten Trimethylenrings. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1516—21. 12/6. [19/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) HESSE.

Edward Kremers, *Die quantitative Bestimmung von Carvon in flüchtigen Ölen* (bearbeitet von **F. W. Alden** u. **S. Nolte**). Vff. haben das Verf. von KREMERS u. SCHREINER (C. **97**. II. 146) eingehender geprüft und haben gefunden, dafs man bei einiger Übung befriedigende Resultate erlangen kann. Zum vollständigen Trocknen des Carvoxims vor dem Wägen ist 1-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade notwendig. Hierbei findet eine je nach der Öffnung des Wasserbades mehr oder weniger grofse Verflüchtigung des Carvoxims statt. Bei Anwendung von ca. 5 g Carvoxim erfolgt bei einem Durchmesser der Wasserbadöffnung von 35 mm eine durchschnittliche Verflüchtigung von 0,0650 g, bei einem Durchm. von 43 mm eine Verflüchtigung von 0,1022 g und bei einem Durchm. von 65 mm eine Verflüchtigung von 0,151 g Carvoxim statt. Die Gewichte müssen dann dem ermittelten Gewicht des Carvoxims zugefügt werden. Trocknen des Oxims an der Luft ist ungenügend. — Das Carvoxim ist im Destillationsw. zum geringen Teil gelöst. — Zur Umwandlung des Carvons in das Oxim ist ein Erhitzen der Oximierungslsg. von 15 Min. hinreichend. — Vff. stellen weitere Verss. zur Verbesserung der Methode in Aussicht. (Pharm. Arch. **2**. 81—91. 23/6. Wisconsin. Pharm. Univ.-Lab.) HESSE.

Wilhelm Stiehl, *Über drei Lemongrasölaldehyde.* Die Arbeit enthält eine Darlegung der Gründe, weshalb Vf. die von TIEMANN aus seinen Unterss. (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2313. 3278. 3297. 3324; Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 107. 115. 812. 817. 830; C. **98**. II. 860; C. **99**. I. 352. 355. 492. 1038. 1039. 1041) gezogenen Schlufsfolgerungen, dafs: Geranial (Citral), Citriodoral, Allo-Lemonal identisch sind, dafs Lemongrasöl ein und denselben, absolut identischen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ enthält, u. dafs die Acetonkondensationsprodd. dieser Aldehyde, bezw. des Lemongrasöls mit Pseudojonon, bezw. die Inversionsprodd. derselben mit Jonon identisch sind, nicht anerkennen kann. Die Darlegungen des Vf.'s, welche Berichte über neue Versuche nicht enthalten, gipfeln in den Schlufsfolgerungen, dafs „1. Lemongrasöl nur Citriodoral enthält, 2. dieses im Lemongrasöl enthaltene Citriodoral durch $NaHSO_3$ bei Ggw. von freier S. erst in Geranial umgelagert wird und 3. *Citriodoral* u. *Geranial* bei geeignetem Ersatz der benachbarten Äthylenbindung z. B. durch $NaHSO_3$ in einander leicht überführbare Stereoisomere sind." Für diese beiden Aldehyde nimmt Vf. die Formeln:

$(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle OHC-C-H}{\overset{}{C}}\cdot CH_3$	$(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle H-C-CHO}{\overset{}{C}}\cdot CH_3$
Geranial	Citriodorial.

an. — Weitere Verss. des Vf.'s über *Allo-Lemonal,* welche nicht beschrieben sind, haben dargethan, dafs dieser Aldehyd schwer rein darzustellen ist. Die für Allo-Lemonal angegebenen Konstanten gelten daher nicht für den reinen Aldehyd, sondern für ein Gemenge desselben mit Estern und Alkoholen. Reines Citral b (vergl. TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3197; C. **99**. I. 352) wird mit reinem Allo-Lemonal identisch sein. (J. pr. Chem. **59**. 497—516. 23/6. [28/4.] Hamburg. Lab. von FRITSCHE & Co.) HESSE.

W Jagelki, *Über Camphenilon.* Die bei Oxydation des Camphens mit verd. HNO_3 resultierenden Lsgg. enthalten aufser Carboxylapocamphersäure (MARSH und GARDNER's Camphoyls.) noch folgende mit Wasserdampf flüchtige, beim Eindampfen der Lsgg. verloren gehende Verbb.: 1. eine *ungesättigte Säure,* $C_{10}H_{14}O_2$, unl. in W., Krystalle (aus A.), F. 147°, Kp_{12}. 145°, vielleicht identisch mit WAGNER's Dehydrocamphenylsäure (**97**. I. 1056). 2. *Camphenilon,* $C_9H_{14}O$, F. 36°, Kp_{15}. 81°, verunreinigt durch Spuren N-haltiger Verbb.; 3. *Camphenilnitrit,* $C_{10}H_{15}O\cdot NO$, F. 66°, Kp_{12}. 147°, hellgelbe Nadeln (aus Lg.), bei starkem Erhitzen verpuffend, unl. in W., ll. in A. u. Ä. Liefert, reduziert, kein Amin, sondern *Camphenilanaldehyd,* $C_{10}H_{16}O$, Kp_{16}. 90°; Oxydation des Nitrites mit $KMnO_4$ führt, ebenso wie Erhitzen mit wss. oder alkoh. KOH zur B. von Camphenilon, F. 38°, Kp_{14}. 75° im ersten, F. 38°, Kp_{10}. 71°; Oxim, F. 105—106° im anderen Falle. Das *Camphenilnitrit,* $C_8H_{14}>C:CH\cdot O\cdot NO$, entsteht aus zunächst gebildetem *Camphennitrosit* oder *-isonitrosit* (I.) unter Abspaltung von untersalpetriger S. und Annahme einer der Benzilsäurebildung entsprechenden Umlagerung; die durch Reduktion aus dem Nitrit intermediär gebildete Vinylverb., $C_8H_{14}>C:CH\cdot OH$, wird sich leicht in Camphenilanaldehyd, $C_8H_{14}>CH\cdot CHO$, umlagern, und die Entstehung des Camphenilons ist aus den Gleichungen:

$$C_8H_{14}>C:CH\cdot NO_2 + 2KOH = C_8H_{14}>CO + K_2CO_3 + NH_3 \quad \text{und}$$
$$C_8H_{14}>C:CH\cdot NO_2 + 2O_2 = C_8H_{14}>CO + CO_2 + HNO_3$$

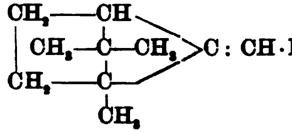
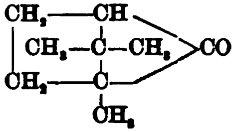
verständlich.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphen. Bei Einw. von HNO_2 auf eine gekühlte Camphen-Lg.-Lsg. entstehen die drei Verbb.: *Camphennitrosit,* $C_{10}H_{16}N_2O_3$ (I.); *Camphennitronitrosit,* $C_{10}H_{16}N_3O_5$ (II.) und *Camphenilnitrit,*

$C_{10}H_{16}NO_2$ (III.); davon scheidet sich das Nitronitrosit bei langandauernder Einw. als weißer, in Lösungsmitteln, außer Nitrobenzol, unl. Produkt ab, färbt sich, vorsichtig erwärmt, erst blau und zers. sich bei 149°. — Aus dem nach Entfernung des Lg. zurückbleibenden grünen Öl läßt sich das Camphennitrosit in Gestalt seines K-Salzes, $C_{10}H_{15}KN_2O_3$, rote Krystalle aus A., beim Erhitzen verpuffend, abtrennen;

I. $C_8H_{14}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot NO}{CH\cdot O\cdot NO}$ oder $C_8H_{14}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C:NOH}{CH\cdot O\cdot NO}$ II. $C_8H_{14}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NO)NO_2}{CH\cdot O\cdot NO}$

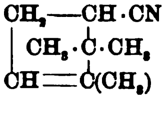
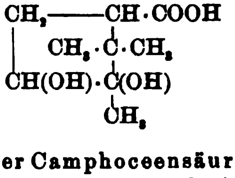
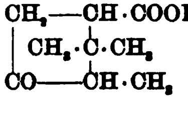
das daraus regenerierte Nitrosit ist ein grünliches, angenehm riechendes Öl, das bei Dest. selbst im Vakuum sich zers. und in Camphenilnitrit übergeht. *Camphenbenzoylnitrosit*, grünlichgelbe, dicke Fl., im Vakuum destillierbar. — In der von der Abscheidung des K-Salzes bleibenden Lsg. ist das *Camphenilnitrit* enthalten. Zur Darst. des *Camphenilons* (IV.) wird das grüne Öl längere Zeit im Vakuum auf 100° erhitzt und dann mit KOH verseift.

III.  IV. 

N-freie Derivate des Camphenilons. *Camphenilol*, $C_8H_{14}{>}CH\cdot OH$. Glänzende Blättchen, F. 84°, Kp_{11}. 88,5—89°. — *Camphenilonpinakon*, $C_8H_{14}{>}C(OH)\cdot(HO)C{<}H_{14}C_8$. Durch Reduktion in äther. Lsg. erhalten; tafelförmige Krystalle; F. 134°, Kp_{11}. 200—202°. — *Camphenilylchlorid*, $C_8H_{14}{>}CHCl$, weiße, camphenähnliche, sehr flüchtige M., F. 50°, Kp_{11}. 73°. — *Camphenilen*, $C_8H_{12}{\gg}CH$. Aus Camphenilylchlorid und Anilin bei 175°; camphenartig riechende Fl., Kp. 142°.

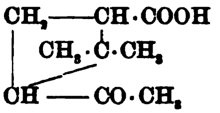
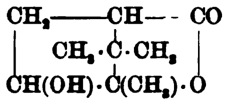
N-haltige Derivate des Camphenilons. *Semicarbazon*, weiße Krystalle, F. 220—222° (Zers.). — *Oxim* (Wagner, C. 97. I. 1056). Kleine Krystalle, l. in A., Ä., Chlf., Lg., F. 105—106°. Chlorhydrat, weißes Pulver; Bromhydrat, gelbliche Krystalle; Platinat, gelbe Nadeln (aus A.), F. 106°.

Umlagerung des Camphenilonoxims. Beim Erwärmen mit wasserentziehenden Mitteln, Acetylchlorid oder verd. H_2SO_4 von D. 1,18, geht Camphenilonoxim analog dem Campheroxim in das ungesättigte *Camphoceensäurenitril*, $C_9H_{13}N$ (V.) (*Camphocean* = dem Trimethylpentamethylenring im Camphermolekül), über; wasserhelles, süßlich riechendes Öl, Kp_{15}. 95—100°. Bei Verwendung von Acetylchlorid entsteht als Nebenprod. das gesättigte *Isocamphenilonoxim*, $C_9H_{15}NO$, tafelförmige Krystalle (aus A.), F. 165°, l. in A., Ä., Lg.; Platinat, gelbes Pulver. — *Camphoceensäureamid*, $C_9H_{15}NO$. Grauweiße, glänzende Blättchen (aus A.), F. 155° (Zers.), Kp. 145° (? Ref.). — *Camphoceensäure*, $C_9H_{14}O$. Wird aus Salzlsgg. als bald zu grauweißer M. erstarrendes Öl abgeschieden, F. 54°, Kp_{14}. 145°, swl. in W., ll. in gebräuchlichen Lösungsmitteln, flüchtig mit Wasserdampf. Ca-Salz, kleine, filzige Nadeln; Ag-Salz, weißes, lichtempfindliches Pulver; Cu-Salz, grünes Pulver, l. in Chlf.; Na-Salz, $C_9H_{13}O_2Na + 1^1/_2 H_2O$, Nädelchen.

V.  VI.  VII. 

Oxydationsprodukte der Camphoceensäure. *Dihydroxycamphoceansäure*, $C_9H_{16}O_4$ (VI.). Aus camphoceensaurem Na und 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. in der Kälte; weiße, durchsichtige Krystalle (aus A.), F. 163°, bei 186° H_2O-Abspaltung, ll. in W.

und A., swl. in Ä. — *Camphoceonsäure*, $C_9H_{14}O_3$ (VII. oder VIII., je nachdem bei ihrer B. Umlagerung des Camphoceanringes in den Piceanring angenommen wird oder nicht). B. durch Dest. der Dihydroxys. im Vakuum; weifse, glänzende Krystalle, F. 173°, Kp_{15}. 184°, ll. in W. und A., wl. in Ä. Oxim, $C_9H_{14}O_2$:NOH, lange Nadeln, F. 150—156° (Zers.). — *Oxycamphoceanlakton*, $C_9H_{14}O_3$ (IX.). Bildet sich neben der Ketons. ebenfalls bei Dest. der Dihydroxys.; gelbliches, bald erstarrendes Öl, F. 58°, $Kp_{18,5}$. 165°, ll. in W. und A., wl. in Ä.

VIII.  IX. 

Wird Camphoceens. mit Dichromat und H_2SO_4 oxydiert, so entsteht in geringer Menge wahrscheinlich Dimethylmalons.; die beständigere *Camphoceandihydroxysäure* wird dagegen beim Erhitzen mit verd. HNO_3, indem zwischen beiden hydroxylierten C-Atomen Spaltung eintritt, in *Dimethyltricarballylsäure*, $C_8H_{12}O_6$, F. 157—158°, übergeführt. — Die Unters. wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1498 bis 1511. 12/6. [19/5.] Aachen. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) HELLE.

G. B. Frankforter und **A. D. Mayo**, *Einige Derivate des Campheroxims.* Bei der Einw. der Chloride oder Anhydride organischer SS. auf Campheroxim bildet sich unter Wasserabspaltung ein Anhydrid des Oxims:

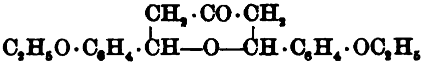
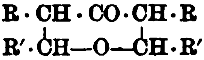
$$C_{10}H_{16}NOH—H_2O = C_{10}H_{15}N.$$

Unter gewissen Umständen gelingt es jedoch, bei Einw. der Säureanhydride Ester darzustellen. *Acetylcampheroxim*, $C_{10}H_{16}NOCO \cdot CH_3$, entsteht, wenn man das Oxim mit Essigsäureanhydrid im Exsikkator stehen läfst, Kp. 170° unter Zers., unl. in W., von dem es aber langsam zers. wird. *Chloralcampheroxim*, $(C_{10}H_{16}NO)_2CHCCl + 2H_2O$. Man fügt Chloral zur äther. Lsg. des Oxims u. läfst den Ä. freiwillig verdunsten. Krystallinisches Pulver aus A, F. 82° unter Zers., l. in Ä. u. A., unl. in W. *Succinylcamphoroxim*, $C_{10}H_{16}NOOCCH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, Camphoroxim wird in äther. Lsg. mit Bernsteinsäureanhydrid 25 Stunden am Rückflufskühler gekocht. Öl vom Kp. 246° unter Zers. Leicht verseifbar. (Amer. Chem. J. **21**. 471—73. Juni. Minnesota. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

G. B. Frankforter u. **P. M. Glasoe**, *Derivate des Campheroxims.* Die in vorstehender Abhandlung begonnene Unters. esterartiger Verbb. des Campheroxims wird fortgesetzt. *Phtalylcampheroxim*, $C_{10}H_{16}NOOCC_6H_4 \cdot COOH$. Man kocht das Oxim in Bzl.-Lsg. einige Stunden mit Phtalsäureanhydrid. Feine, weifse Nadeln aus verd. A., F. 135,5°, l. in Ä., A., Chlf., ll. in Bzl., unl. in CS_2. *Campherformaldoxim*, $C_{10}H_{16}NOCH_2OH + H_2O$. Man erhitzt das Oxim mit Formaldehyd einige Stunden auf dem Wasserbad. Das zuerst erhaltene Öl krystallisiert bei mehrtägigem Stehen mit viel W. Grofse, weifse Krystalle aus W., F. 62—63°. Wird beim Kochen mit W. zersetzt. *Campherparaformaldoxim*, $C_{10}H_{16}NC_3H_5O_3$, entsteht, wenn man das Oxim mit einem Überschufs von Formaldehyd erhitzt und warm und im direkten Sonnenlicht stehen läfst. Öl, ll. in Ä. Beim Eintropfen in formaldehydhaltiges W. entsteht die vorher beschriebene Formylverb. *Monochlorcampheroxim*, $C_{10}H_{15}ClNOH$, zu einer Lsg. des Oxims in Äther wird äther. Lsg. von Thionylchlorid hinzugefügt. Weifses, krystallinisches Pulver, unl. in Ä., ll. in A. u. W., F. 290°. (Amer. Chem. J. **21**. 474—78. Juni. Minnesota. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

P. Petrenko-Kritschenko und **S. Rosenzweig**, *Die Hydroxylaminderivate der Tetrahydropyronverbindungen.* Erwärmt man das *Diäthoxydiphenyltetrahydropyron*

(I; Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 811; C. **99.** I. 1037) kurze Zeit mit einer wss.-alkoh. Hydroxylaminlsg., so erhält man das *Oxim* $C_{21}H_{25}O_4N$, welches durch seine Fähigkeit charakterisiert ist, bei der Abscheidung aus seinen Lsgg. sich mit je 1 Mol. des Lösungsmittels zu vereinigen; so fallen aus A. Krystalle der Zus. $C_{21}H_{25}O_4N + C_2H_6O$

I.  II. 

aus, die unl. in W., ll. in h. A. sind u., rasch erhitzt, gegen 109° unter Zers. schm.; die bei 100° von A. befreite Substanz zeigt den F. 133°. — $C_{21}H_{25}O_4N + C_2H_4O_2$. Krystalle aus Essigs.; schm. gegen 109°. — $C_{21}H_{25}O_4N + C_5H_5N$. Kleine Krystalle aus Pyridin; F. gegen 85°. — Die Verbb. $C_{21}H_{25}O_4N + CH_4O$ (aus Methylalkohol), $C_{21}H_{25}O_4N + C_3H_6O$ (aus Aceton) u. $C_{21}H_{25}O_4N + CHCl_3$ (aus Chlf.) werden von HCl leicht in das Chlorhydrat $C_{21}H_{25}O_4N \cdot HCl$ (F. 154° unter Zers.) übergeführt. — *o-Dimethoxydiphenyltetrahydropyronoxim*, $C_{19}H_{21}O_4N$, ist unl. in W., wl. in A. und schm. bei 202°. — Das *Oxim*, $C_{17}H_{17}O_2N$, aus dem *Diphenyltetrahydropyron* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 2802; C. **98.** I. 42) ist unl. in W., ll. in h. A., schm. bei 154° und erleidet beim Kochen mit alkoh. Salzs. Aufspaltung unter B. von *Dibenzalaceton*, $CO(CH:CH \cdot C_6H_5)_2$. — Hydropyrone vom Typus II., bei welchen die Methylengruppen neben dem Carbonyl substituiert sind, geben keine Oxime. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 1744—48. 26/6. [5/6]. Univ. Odessa.) STELZNER.

Houdas, *Beitrag zum Studium des Epheus. Darstellung des Hederins.* Das eine Glucosid des Epheus, das *Hederin*, $C_{64}H_{104}O_{19}$, scheidet sich aus alkoh. Lsg. in Form langer Nadeln aus, F. 248°, $[\alpha]_D = +16,27°$, unl. in W., PAe., Chlf., swl. in Ä. u. Bzl., l. in 54 Tln. 90%igem A. bei 18° C., in 6,22 Tln. sd. A. von 90%, l. in 805 Tln. Aceton von 18° C., in 333 Tln. sd. Aceton, l. in h. Alkalien und Alkalicarbonaten. Beim Kochen mit 4%iger H_2SO_4 wird es nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Hederin}}{C_{64}H_{104}O_{19}} = \underset{\text{Hederose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5} + \underset{\text{Hederidin}}{2C_{26}H_{40}O_4}$$

gespalten. — Das *Hederidin*, $C_{26}H_{40}O_4$, krystallisiert aus sd. A. in rhombischen Prismen, F. 324°, l. in 84 Tln. sd. A. — Die *Hederose*, $C_6H_{12}O_6$, krystallisiert in feinen, konzentrisch gruppierten Nadeln, F. 155°, $[\alpha]_D = +102,66°$, ll. in W. und A. — In weiteren Mitteilungen wird Vf. über andere Glucoside des Epheus u. deren Isolierung berichten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128.** 1463—65. [12/6.*].) HESSE.

Felix B. Ahrens, *Über Staphisagroin u. Staphisagroidin (Berichtigung).* Die Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 1581 für *Staphisagroin* u. *Staphisagroidin* gebrauchten Formeln werden in $C_{40}H_{46}N_2O_7$ und $C_{40}H_{40}N_2O_4$ umgeändert; letztere haben im Referat S. 123 bereits Verwendung gefunden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 1669—70. 26/6. [13/6.]. Landwirtschaftl.-techn. Institut d. Univers. Breslau.) STELZNER.

A. More, *Die chemische Zusammensetzung des Oleoresins von Dacryodes Hexandra.* Das Oleoresin besteht aus äther. Öl, einem Harz und einer weifsen krystallinischen Verb. $C_{25}H_{44}O$ vom F. 166—167°. Das ätherische Öl enthält l-Pinen und l-Sylvestren. Die krystallinische Substanz ist unl. in W. u. wl. in A. Essigsäureanhydrid liefert ein krystallinisches Monoacetat vom F. 200° und scheint daher ein A. zu sein. Salpeters. bildet ein Tetranitroderivat. Chroms. in Eg.-Lsg. scheint bei der Oxydation zwei Moleküle zu kombinieren. Es entsteht eine schwache Säure. Die Substanz ist wahrscheinlich identisch mit dem Ilicylalkohol von PERSONNE. (Proceedings Chem. Soc. **15.** 150—51. 7/6.) POSNER.

E. Léger, *Über die Aloïne.* Zur Fortsetzung seiner früheren Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **125.** 185, **127.** 234; C. **97.** II. 524, **98.** II. 582) hat Vf. aus

Natalaloë zwei neue Aloïne, das Nataloïn und das Homonataloïn, isoliert. Darst.: Die gepulverte, mit Aceton erschöpfte Aloë wird mit sd. Methylalkohol behandelt u. die aus dieser Lsg. ausgeschiedenen gelben Krystalle mehrfach aus sd. Methylalkohol umkrystallisiert. Das in Methylalkohol wl. *Nataloïn*, $C_{16}H_{18}O_7$, ist fast unl. in sd. W. u. in Ä., l. in kaustischen Alkalien, aus welchen Lsgg. es durch CO_2 wieder gefällt wird; l. in NH_3 u. in Pyridin u. in h. Eg. Bei Einw. von Acetylchlorid bildet sich nur wenig Acetylnataloïn. — *Tribenzoylnataloïn*, $C_{16}H_{15}(C_7H_5O)_3O_7$, entsteht bei Einw. von Benzoylchlorid auf die Lsg. des Nataloïns in Pyridin, gelbe M., ll. in A. u. Ä., unl. in W. — *Tetrabenzoylnataloïn*, $C_{16}H_{14}(C_7H_5O)_4O_7$, wird beim Erhitzen von Tribenzoylnataloïn mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 100° (Rohr) erhalten, gelbe, nicht kryst. Körner. — *Homonataloïn*, $C_{15}H_{16}O_7$, scheidet sich aus Methylalkohol in gelben Blättchen aus, giebt ein amorphes Acetylderivat, ll. in Ä. — Tribenzoylhomonataloïn, $C_{15}H_{13}O_7(C_7H_5O)_3$, und Tetrabenzoylhomonataloïn, $C_{15}H_{12}O_7(C_7H_5O)_4$, rote Körner, werden in analoger Weise wie die obigen Benzoylderivate des Nataloïns gewonnen. Das Homonataloïn enthält, wie das Nataloïn, nur vier OH-Gruppen. Man kann daher das Nataloïn, welches eine OCH_3-Gruppe enthält, als den Methyläther des Homonataloïns betrachten.

Vom Barbaloïn unterscheiden sich Nataloïn u. Homonataloïn dadurch, dafs die schwefelsaure Lsg. der beiden Aloïne bei Zusatz eines Körnchens MnO_2 oder Kaliumdichromat eine schön grüne Farbe annimmt. Die Lsg. der Alkaloide in NaOH giebt mit Ammoniumpersulfat eine violette Färbung. Der Farbstoff färbt Seide lilafarben, wird aber von gebeizter Baumwolle nicht fixiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1401—3. [5/6.*].) HESSE.

Physiologische Chemie.

R. Hornberger, *Über das Vorkommen des Bariums in der Pflanze und im Boden.* Vf. fand in den Aschen von 15 verschiedenen Stammholzpartien zweier 102, bezw. 105jähriger Rotbuchen 0,97—1,20 °/₀ Baryt. Auch in dem Buntsandsteinboden, dem die Buchen entstammten, konnte Baryt — freilich nur spektroskopisch — nachgewiesen werden. Es liegt also eine im Pflanzenkörper sich vollziehende gewisse Anhäufung eines im Boden nur in minimaler Menge enthaltenen Mineralstoffes vor, vermittelt ohne Zweifel durch in der Pflanze erfolgende B. des Sulfates oder des ebenfalls wl. Oxalates. Ältere Autoren fanden dasselbe. KNOP (Landw. Ver.-Stat. **17**. 65) fand 1874 Bariumcarbonat im Nilschlamm. DWORZAK (Landw. Ver.-Stat. **17**. 398) stellte in der Asche von Weizen (Blätter und Ähren, unreif geerntet) aus dem Nilthale 0,089 °/₀ und in der Asche der Stengel (obere Partie) 0,026 °/₀ Baryt (BaO) fest. Beide so verschiedenartigen Gewächse, der Weizen des Nilthales u. die Rotbuche des mitteldeutschen Berglandes verhalten sich in bezug auf Baryt ungefähr gleich, indem während der B. je 1 kg Trockensubstanz annähernd gleichviel Baryt in den Nilthalweizen wie in das Buchenholz aufgenommen, bezw. daselbst niedergelegt werden. (Landw. Ver.-Stat. **51**. 473—78. Münden.) HAEFCKE.

Jules Wolff, *Analyse der Cichorie.* Die Wurzel der Cichoria intybus enthält keine Stärke, dagegen *Inulin*, $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$, das nach LESCOEUR und MORELLE das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -36{,}57°$ hat. 100 g zerkleinerter Cichorienwurzeln wurden mit 1 l W. unter Zusatz von etwas Soda zur Vermeidung einer Inversion ausgekocht, auf 100—200 ccm eingedampft, das Inulin durch Zusatz des achtfachen Volums 90°/₀ig. A. ausgefällt und durch mehrfach wiederholtes Lösen in W. und Fällen durch A. gereinigt, über Schwefels. oder bei 110° getrocknet. Das *Inulin* reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, wird durch 20 Min. langes Kochen mit 5 ccm HCl glatt in Lävulose invertiert, das durch Polarisation oder Reduktion bestimmt werden

kann. Neben Inulin kommt, wie auch in anderen Synanthereen, eine optisch-inaktive, FEHLING'sche Lsg. nicht reduzierende Zuckerart vor, *Lävulin* oder *Synanthrose* genannt, durch HCl in Dextrose und Lävulose spaltbar. Direkt reduzierende Zucker kommen in der Cichorie in nur ganz unbedeutender Menge vor u. dürften als Lävulose aus dem Inulin zu erachten sein. Durch das Trocknen der in kleine Stücke zerschnittenen Wurzeln werden die genannten Zucker nur wenig verändert. Dagegen tritt als Folge der weiteren Röstung der Cichorie eine tiefgreifende Zers. ein. Die reduzierenden Zucker vermehren sich, Karamel und Dextrine treten auf, ein grofser Teil des Inulins wird verändert. Die reduzierenden Zucker sind Dextrose u. Lävulose, letztere überwiegt.

Die folgende Tabelle giebt die Zus. von I. frischer, II. getrockneter, III. gedarrter Cichorienwurzel, IV.—VIII. von Handelspräparaten.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Feuchtigkeit	79,2	17,0	16,0	13,3	9,2	14,0	14,5	10,7
Asche	1,11	—	2,75	5,9	6,3	4,6	3,7	8,5
NaCl.	—	—	—	0,222	0,300	0,222	0,180	0,170
Eisen.	—	—	—	0,15	0,07	0,05	0,03	0,29
Reduzierender Zucker. .	0,60	5,3	14,4	12,4	7,5	14,2	9,0	12,4
Inulin	13—15	47—51	9,6	4,3	5,0	9,6	4,0	6,6
Karamel	—	—	9,0	11,6	14,7	12,8	15,6	12,3
Wasserlösliches	—	—	61,0	59,3	54,3	65,9	61,3	59,8
Cellulose	1,29	—	9,1	6,9	13,2	6,5	11,1	8,5
Fett	0,11	—	1,7	1,7	—	2,6	2,7	2,3
Gesamt-N-Substanz . .	1,15	—	6,15	5,5	6,0	6,6	6,1	6,3
Wasserl. N-Substanz . .	—	—	3,2	2,5	2,4	4,0	2,8	3,1
Extraktivstoffe	17,12	—	64,2	66,4	63,0	65,5	60,7	63,5

Vielleicht ist das Inulin der Cichorie berufen, einmal eine Rolle bei der Ernährung von Diabetikern zu spielen. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 157—62. und 187 bis 193. 15/5. u. 15/6.) WOY.

Adolf Mayer, *Neue Untersuchungen über die Crassulaceenapfelsäure und deren physiologische Bedeutung.* Vf. rekapituliert kurz die Mitteilungen von J. H. ABERSON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1432; C. **98**. II. 274 und Verh. der Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **1898**. Juni; C. **98**. II. 1169). Vf. selbst bemühte sich, die Reduktion der Crassulaceenapfelsäure durch das Sonnenlicht in grünen Pflanzen zu studieren, in welchen sie von Natur nicht vorkommt. Die Verss. haben indessen noch keinen befriedigenden Abschlufs gefunden. (Landw. Ver.-Stat. **51**. 334—38. Wageningen.) HAEFCKE.

Henri Devaux, *Spontane Asphyxie und Bildung von Alkohol in den tiefen Schichten der Holzstämme unter natürlichen Verhältnissen.* Die Holzstämme enthalten im Inneren eine sehr sauerstoffarme Luft, der Sauerstoffgehalt beträgt 10% und weniger. Durch Erhöhung der Temperatur auf 35° wird der Sauerstoffgehalt noch weiter vermindert, ja, der Sauerstoff verschwindet vollständig. Der respiratorische Quotient, der bei gewöhnlicher Temperatur kleiner als 1 ist, wird durch Erwärmen auf 35° sehr stark, bei Castanea vulgaris auf 3,91 erhöht, infolge gesteigerter Kohlensäureproduktion. Diese B. von Kohlens. kann nur durch eine fermentative Zers. von Kohlehydraten der lebenden Zellen geschehen. Hierbei bildet sich auch A., der auch bei der Dest. der Holzstämme, ohne dafs diese erwärmt waren, erhalten wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. I. 1346—49. [28/5.*].) SIEGFRIED.

Berthelot, *Bemerkungen über die Bildung von Alkohol und Kohlensäure und über die Absorption von Sauerstoff durch die Gewebe der Pflanzen.* Infolge der

Mitteilungen von DEVAUX berichtet (s. o.) Vf. über Verss., die er schon vor mehreren Jahren angestellt hat. Er erhielt durch Dest. von Pflanzenblättern mit Wasserdampf A., der als solcher aus dem Destillate abgeschieden u. in Äthylen, das gasanalytisch bestimmt wurde, übergeführt wurde. Die von DEVAUX zum Nachweis des A. angewandten Methoden, so die Jodoformprobe, sind nicht zuverlässig. Zwischen der Menge des gebildeten A. und der gebildeten Kohlens. besteht kein bestimmtes Verhältnis. Die Kohlens. entsteht teilweise durch Oxydation, teilweise durch Zers. ohne Verbrauch von Sauerstoff und beeinflufst daher in verschiedener Weise die Gröfse des respiratorischen Quotienten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. I. 1366—70. [5/6.*].)

SIEGFRIED.

A. Briot, *Über das Vorkommen einer die Wirkung des Labs auf die Milch verhindernden Substanz im Blute der Tiere.* Vf. findet im Pferdeblutserum eine Substanz, welche die Labgerinnung verhindert, bezw. hemmt. Diese Substanz diffundiert nicht, wird durch Erhitzen zerstört und ist durch Ammoniumsulfat und A. fällbar, sie wird deshalb als Enzym angesehen. Sie wurde im Serum aller darauf untersuchten Tiere in geringerem oder gröfserem Mafse beobachtet. — Durch wiederholte Injektionen von Lablsgg. bei Kaninchen wurde die die Labgerinnung hemmende Wirkung des Serums erhöht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. I. 1359—61. [29/5.*].)

SIEGFRIED.

S. Gruzewska, *Krystallisation des Blutalbumins.* Das Blut wird in 2°/₀₀iger Natriumoxalatlsg. aufgefangen, zentrifugiert und das erhaltene Plasma mit einer k. gesättigten Ammoniumsulfatlsg. zur Entfernung der Globuline behandelt. Nach 24 Stdn. wird die filtrierte Fl. bis auf —1° abgekühlt. Die Zeitdauer mufs mit der Art des Serums wechseln. Jedenfalls darf ein Zeitmaximum nicht überschritten werden, es entstehen sonst nur wenige Krystalle. Eine 48 Stdn. in der Kühlmischung belassene Probe eines Serums von Meerschweinchen gab nur eine sehr geringe Krystallisation, während eine andere Probe desselben Serums nach 24-stünd. Abkühlen eine reichlichere Menge Krystalle lieferte. Im allgemeinen trübt sich die Fl. in der Kälte, dieser Augenblick darf nicht abgewartet werden. Die Fl. wird dann aus der Kältemischung herausgenommen, allmählich wieder auf gewöhnliche Temperatur gebracht, worauf eine reichliche Ausscheidung von Krystallen beginnt. Die genaueren Bedingungen zur Erlangung einer reichlichen Krystallisation müssen noch ermittelt werden. — Im Meerschweinchenserum wurden fünf verschiedene Krystallformen beobachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1535—37. [19/6.*] Sorbonne. Physiol. Lab.)

HESSE.

Rich. von Zeynek, *Zur Kenntnis der menschlichen Lebergalle.* Die seltene Möglichkeit, Galle vom normalen Menschen quantitativ zu gewinnen, veranlafste den Vf., dieselbe chemisch zu untersuchen. Die Galle reagierte auf Lackmus stark alkal., ihre D. war 1,011—1,012; die tägliche Gallenmenge betrug im Mittel 300—400 g mit 7—12 g festen Stoffen. Bleizucker brachte in der Galle eine reichliche Fällung hervor, die jedoch nicht den gesamten Gallenfarbstoff enthielt; dagegen fällte Bleiessig sämtlichen Farbstoff. Ammoniumsulfat, bis zur Sättigung eingetragen, schlug die Gallenss., Mucin und Gallenfarbstoff nieder. Mit Magnesiumsulfat übersättigt, entstand nur eine geringe Fällung. Salzs. oder Schwefels. lieferten einen amorphen Nd., die Fl. wurde später tiefgrün und setzte nach und nach Gallenss. ab. Alkalien färbten die Galle hochgelb, besonders solche Proben, welche längere Zeit an der Luft gestanden hatten und schon einen grünlichen Farbenton zeigten. Der durch A. erzeugte Nd., mit Glycerin verrieben, verzuckerte Stärkekleister, verdaute aber Eiweifs nicht. Vf. hat die während eines Tages stundenweise abgesonderte Galle der betr. Patientin untersucht. Einzelne dieser Analysen sind nachstehend angeführt. Eine Mittelprobe ergab für 1000 Teile:

Feste Stoffe	Mucin	gallens. Alkal.	l. Salze	unl. Salze	D.
21,88 g	2,39 g	13,8 g	8,96 g	0,23 g	1,011 g.

Eine andere Probe lieferte:

Feste Stoffe	Mucin	gallens. Alkal.	Lecithin	Cholesterin u. Fett
30,76 g	2,087 g	18,31 g	0,78 g	2,307 g

Saurer Ätherextrakt	l. Salze	unl. Salze	NH_3 u. Trimethylamin	D.
2,087 g	9,10 g	0,31 g	0,054 g	1,012 g.

Die ausgeschiedene Gallenmenge betrug an einem Tage 336,73 g; die Menge des festen Rückstandes 10,69 g; die Schwankungen innerhalb der einzelnen Stunden lagen für die erstere zwischen 2,01—30,25 g, für den letzteren zwischen 0,054—0,99 g. In der Asche war als Hauptbestandteil Kochsalz vorhanden, in der unl. Asche fanden sich Spuren von Fe und Cu.

Wird eine mit W. stark verd. Galle mit $ZnCl_2$ u. überschüssigem NH_3 versetzt, so tritt nach $^1/_2$—1 Stde. Grünfärbung auf; die Fl. zeigt einen charakteristischen Streifen im Rot etwa bei 650 $\mu\mu$ Wellenlänge. Menschliche gallenfarbstoffhaltige Harne (und Bilirubin) lieferten diese Rk. sehr schön. (Wien. klin. Wchschr. **12**. 568—69. Lab. f. med. Chem. Wien.) PROSKAUER.

L. **Hugounenq**, *Die Zusammensetzung der Mineralbestandteile des neugeborenen Kindes und das Gesetz von Bunge.* Vf. findet für die Zus. der Asche eines 2,71 kg schweren menschlichen Fötus folgende Werte: P_2O_5 = 35,28%, CaO = 40,48%, MgO = 1,51%, Cl = 4,26%, SO_3 = 1,5%, Fe_2O_3 = 0,39%, K_2O = 6,2%, Na_2O = 8,12%, CO_2 = 1,89%. Diese Zus. der Mineralbestandteile differiert wesentlich von der Zus. der Asche der menschlichen Milch, so daſs das von BUNGE bei Tieren nachgewiesene Gesetz, daſs bis auf den Eisengehalt das Verhältnis der Mineralbestandteile des Neugeborenen gleich ist mit dem der Mineralbestandteile der Milch des Muttertieres, beim Menschen nicht gilt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. I. 1419 bis 1421. [5/6.*].) SIEGFRIED.

L. **Hugounenq**, *Untersuchungen über die Statik der mineralischen Elemente und insbesondere über das Eisen beim menschlichen Fötus.* Vf. fand im menschlichen Fötus bei einem Alter von 4—6 Monaten (weibl. Geschlechts) 14—32,9 g Asche, bei einem Gesamtgewicht des Fötus von 0,52—1,28 kg. Auf den gesamten Organismus berechnet, betrug der Eisengehalt 0,06—0,126 g Fe_2O_3; auf Prozente der Asche ausgedrückt, macht dies 0,03—0,43 aus. Eben geborene männliche Föten enthielten bei 2,7—3,3 kg Gewicht 96,7—106,16 g Asche, ferner 0,38—0,42‰ Fe_2O_3 des Gesamtorganismus und 0,397% der Asche.

Vf. schlieſst aus seinen Verss., daſs die Fixierung der mineralischen Elemente durch den Embryo sich nicht mit der gleichen Intensität in allen Perioden der Entw. vollzieht; sie ist wenig ausgesprochen am Anfange, dagegen sehr aktiv am Ende derselben. Im Laufe der letzten drei Monate ist die Menge der durch den Fötus fixierten Salze ungefähr zweimal gröſser, als während der ersten sechs Monate der Schwangerschaft. Im Augenblick der Geburt hat ein Kind von normalem Gewicht ungefähr 100 g Mineralsalze. Die Aufnahme des Eisengehaltes folgt denselben Gesetzen, welchen diejenige der Gesamtmineralstoffe unterworfen ist. (J. Pharm. Chim. [6] **9**. 561—63. 15/6.) PROSKAUER.

W. **Spitzer**, *Die Überführung von Nucleïnbasen in Harnsäure durch die sauerstoffübertragende Wirkung von Gewebsauszügen.* HORBACZEWSKI (Monatshefte f. Chemie **12**. 221; C. **91**. II. 552) hat nachgewiesen, daſs zerkleinerte Milzpulpa bei der Fäulnis Purinkörper bildet, und zwar bei Abschluſs von Sauerstoff Xanthin und

Hypoxanthin, bei Ggw. von Sauerstoff Harns. Der Nachweis, daſs die Harns. hierbei sekundär aus den Xanthinbasen entsteht, ist noch nicht erbracht. Vf. bestätigt die Resultate HORBACZEWSKI's und zeigt, daſs Hypoxanthin durch Leber- und Milzauszüge, nicht durch Auszüge der Niere, Pankreas, Thymus oder durch Blut bei Ggw. von Sauerstoff zu Harns. oxydiert wird. Die Oxydation geschieht jedenfalls durch Sauerstoffübertäger, welche in der Leber und Milz enthalten sind. Ebenso wurden unter gleichen Verhältnissen Adenin und Guanin durch Leber- und Milzextrakte in Harns. übergeführt, wenn auch in viel geringerem Umfange als Hypoxanthin. (PFLÜGER's Arch. **76**. 192—203. 17/6. Breslau. Chem. Lab. d. physiolog. Instituts.)
SIEGFRIED.

H. Lührig, *Die relative Verdaulichkeit einiger Nahrungsfette im Darmkanal des Menschen. I. Margarine und Naturbutter.* Hierüber liegen bisher Verss. vor von AD. MAYER (Landw. Vers.-Stat. **29**. 215). Infolge der erheblichen Veränderung u. Verbesserung der Fabrikationsweise von Margarine dürften MAYER's Feststellungen aus dem Jahre 1883 für die heutigen Prodd. kaum noch maſsgebend u. beweiskräftig sein. Nach neueren Verss. von KIENZ (Österr. Chemiker-Ztg. **1**. 198; C. **98**. II. 500) soll Naturbutter zu 96,65 %, Margarine zu 95,60 % verdaulich sein. Die Verss. von JOLLES scheiden, weil an einem Hunde ausgeführt, hier aus.

Vf. hat an einem 29jährigen kräftigen Mann mit gesunder normaler Verdauung Ausnutzungsverss. von drei verschiedenen Handelssorten Margarine angestellt u. eine reine holsteinische Meiereibutter zum Vergleich herangezogen. Der erste Vers. dauerte sechsmal 24 Stunden, die drei anderen viermal 24 Stunden. Es wird genau die Nahrstoffbilanz jedes Versuchstages gegeben. Die drei Margarineproben gaben im Durchschnitt der Periode eine Verdaulichkeit von 96,7—96,7—96,93 %, die Naturbutter von 95,69 %.

Es wurden nun die als „Fett“ in Rechnung gesetzten Ätherextrakte des Kotes weiter untersucht, in ihnen die verseifbare Substanz bestimmt u. mit der HEHNERschen Zahl 95,5 für Margarine und 87,5 für Butter auf das entsprechende Fett umgerechnet. Jetzt betrug die Verdaulichkeit der Margarine 98,3, die der Butter 97,8. Aber auch die etwa 50 % des Ätherextraktes ausmachende verseifbare Substanz verhält sich weder ihrer physikalischen, noch ihren chemischen Eigenschaften nach wie unverändertes, bezw. unverdautes Butter- oder Margarinefett. Man wird wohl der Wahrheit am nächsten kommen, wenn man die Verdaulichkeit von Butter u. Margarine als absolut und den hinterbleibenden Fettrest als aus den während der Verss. den Organismus passierenden Verdauungssäften u. Stoffwechselprodd. herrührend annimmt.

Die Bemerkung von KÖNIG in seiner Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genuſsmittel (3. Aufl. **2**. 306), Butterfett sei, weil leichter verseif- und emulgierbar, auch leichter verdaulich, verursache also weniger Kraftaufwand und Beschwerde bei der Verdauung, ist durch nichts bewiesen, zumal die Frage, in welcher Form die Fette, ob als Neutralfette, im Darm zur Resorption gelangen, mit Sicherheit noch nicht entschieden ist. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **2**. 484—506. Juni. Chem. Untersuchungsamt der Stadt Altona.)
WOY.

Konrad Wedemeyer, *Zur Methode der künstlichen Verdauung stickstoffhaltiger Futterbestandteile.* Vf. prüfte den nachteiligen Einfluſs, welchen Konservierungsmittel auf die peptische Wirkung der STUTZER'schen Verdauungsfl. haben können. Von STUTZER ist eine solche nachteilige Wirkung für die Salicylsäure unter gewissen Versuchsbedingungen bereits nachgewiesen. Vf. stellte sich aus der Schleimhaut von 10 Schweinemägen einen frischen Magensaft her und versetzte je eine entsprechende Portion desselben mit 0,2 % Formaldehyd, 0,5 % Toluol, 1 % Toluol, 0,1 % Thymol u. 0,5 % Chlf. Ein Teil blieb ganz ohne Zusatz. Die verschiedenen Verss., welche

mit den frischen Lsgg. und nach 1—6 Monaten an mehreren Futtermitteln ausgeführt wurden, ergaben, daſs das Thymol die peptische Wirkung der Verdauungsfl. am meisten beeinträchtigt. Am besten bewährte sich Chlf. Vf. empfiehlt, etwas mehr als 0,5 % anzuwenden, wobei das überschüssige Chlf. zu Boden sinkt; verdunstet etwas, so löst sich beim Schütteln wieder die entsprechende Menge auf. Vf. stellte ferner Verss. an, in denen der Wirkungswert käuflichen Pepsins mit dem des frisch bereiteten Magensaftes verglichen wurde. Hierbei wurden 2 g des Futtermittels in einem Becherglase mit 490 ccm einer klaren Lsg. übergossen, welche 1 g Pepsin und 10 ccm 25 %ige Salzs. enthielt. Nach 24 Stunden wurden nochmals 10 ccm 25 %iger Salzs. hinzugefügt und dadurch der Salzsäuregehalt auf 1 % gebracht. Die mit 28 verschiedenen Futtermitteln ausgeführten Unterss. zeigten, daſs zwecks der Bestimmung der Verdaulichkeit der stickstoffhaltigen Futterbestandteile der Magensaft unbedenklich ersetzt werden kann durch eine Lsg. des käuflichen Pepsins, sofern letzteres den Anforderungen des deutschen Arzneibuches III. genügt. (Landw. Ver.-Stat. **51**. 375—85. Möckern, Landw. Ver.-Stat.) Haefcke.

Wilh. Caspari, *Die Bedeutung des Milcheiweiſses für die Fleischbildung. Ein Beitrag zur Lehre von der verschiedenen Wertigkeit der Eiweiſssubstanzen für die Ernährung. (Vorl. Mittlg.)* Das Präparat *Caseon („Milcheiweiſs")* von Siebold ist ein aus Magermilch hergestelltes Caseïnpräparat. Die Verss. stellte Vf. an Hunden und an einem Menschen an. Sie zeigten, daſs bei Ernährung mit dem genannten Nährpräparat, der Fleischansatz ein beträchtlicherer war als bei Fleischnahrung. Das Caseïn, welches den wesentlichsten Bestandteil des Nährpräparates bildet, erscheint also geeigneter, Körpersubst. zu bilden, als das Eiweiſs des Muskels. (Fortschr. Mediz. **17**. 464—66. Tierphysol. Inst. landw. Hochsch. Berlin.) Proskauer.

Gärungschemie und Bakteriologie.

W. A. Osborne, *Ein Beitrag zum Studium des Invertins.* Das *Invertin* wurde durch Extraktion mit 96%igem A. extrahiert; die Lsg. wurde verdampft, der Rückstand mit Chloroformwasser aufgenommen u. von neuem durch A. gefällt. Zur Entfernung der Hauptmenge der Salze wurde durch Ammoniak Magnesiumphosphat gefällt, dann wurde durch etwas Magnesiumnitrat noch Phosphors. gefällt u. das Filtrat dialysiert, wobei durch Chloroformw. die Fäulnis verhindert wurde und die Invertinlsg. und das umgebende W. beständig bewegt wurden. Durch Fällung mit Alkohol wurden stark invertierende Prodd. erhalten, deren Aschegehalt in einem Fall bis auf 1,83% herabgedrückt werden konnte. Elf auf diesem Wege und durch Bleiacetatfällung gereinigte Prodd. ergaben für die aschefreie Substanz Zahlen, die wenig um die folgenden Mittelwerte schwankten; 44,54% C, 6,52% H, 6,1% N. Diese Zus. u. die Rkk. der Lsg. sprechen gegen eine Zugehörigkeit des Invertins zu den Eiweiſskörpern oder Peptonen. Dagegen ist die Zus. der des Chitins ähnlich. Es scheint, daſs auch ähnlich wie aus Chitin, beim Kochen mit HCl aus dem Invertin Glucose entsteht. (Chem. News **79**. 277—80. 16/6. Tübingen. Physiol. chemisches Institut.) Bodländer.

Hermann Thiele u. **Curt Wolf**, *Über die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Bakterien.* Es wurden Verss. mit Bakterium coli commune, Bac. pyocyaneus, Milzbrandbacillen, Prodigiosus und Typhusbacillen angestellt und dargethan, daſs der elektrische Strom, Gleich- oder Wechselstrom, direkt oder indirekt nach der Anordnung von Spilker und Gottstein (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **9**. 77; C. **91**. I. 549), weder die Entwickelungsfähigkeit der Bakterien hemmt, noch sie in ihrer Virulenz abschwächt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **25**. 650—55. Kgl. Centr.-Stelle öff. Gesundheitspfl. Dresden.) Proskauer.

Alfons Fischer, *Zur Biologie des Bacillus faecalis alkaligenes.* Vf. fand den von PETRUSCHKI Bac. alkaligenes gen. Bac. in Oberflächenwässern von Danzig wieder, welche durch Abw. stark verunreinigt sind. Von den Colibac. u. den Typhusbac. unterscheidet sich der B. alkaligenes u. a. durch sein charakteristisches Verhalten auf Lackmusmolke, die er infolge von Alkalientw. bläut. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. I. **25.** 693—95. Danzig) PROSKAUER.

E. Klein, *Zur Kenntnis des Schicksals pathogener Bakterien in der beerdigten Leiche.* Die Resultate, welche Vf. erhalten hat, stimmen im wesentlichen mit denjenigen überein, über welche PETRI (Arbb. Kais. Ges.-A. **7.** 1; C. **10.** II. 668. **91.** I. 1040) berichtet hat. Choleravibrionen in der Leiche des Meerschweinchens waren im Boden bis zum 28. Tag lebensfähig. Die Lebensdauer der Typhusbac. war zwischen dem 15.—20. Tag erloschen; diejenige der Diphtheriebac. gleich in ihrer Resistenz den Typhusbac., Pestbac. besaßen noch 17 Tage nach der Beerdigung der Leiche ihre Lebens- und Infektionsfähigkeit, in 21 Tagen waren lebensfähige Pestbacillen nicht mehr nachweisbar. Tuberkelbac. verloren schnell nach der Beerdigung des an der Infektion verendeten Tieres ihre Lebens- und Ansteckungsfähigkeit. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **25.** 737—44. London.) PROSKAUER.

S. Winogradsky u. **V. Omeliansky**, *Über den Einfluſs der organischen Substanzen auf die Arbeit der nitrifizierenden Bakterien.* Mit der Kultur seines Nitratbakteriums angestellte Verss. führten zu der Thatsache, daſs die Oxydation des Nitrits und das Wachstum des Mikroben voneinander untrennbare Erscheinungen sind. Das Pepton kann, auch wenn es im Übermaſs dargeboten wird, an der spezifischen Funktion desselben nichts ändern, auſser daſs es bei gewissen Mengenverhältnissen sie stört oder vollständig verhindert. Ein Zusatz von Glukose in der Menge von 0,025 % übte einen günstigen Einfluſs aus; 0,3 % kann als die Grenze für letzteren bezeichnet werden. Der Harnstoff war in einer Menge von 0,05 % unwirksam. Bei 0,5 u. 0,8 % wurden den Mengenverhältnissen entsprechende Verzögerungen der Funktionen verursacht. Das Asparagin übte von der schwächsten Dosis (0,05 %) an einen schädlichen Einfluſs auf die Nitratbildung aus; ähnlich verhielt sich das Glycerin.

Weitere Verss. wurden mit Nährfl. komplizierterer Natur angestellt, wie mit Fleischbrühe, Heuaufguſs, Aufguſs von dürren Blättern, von Gartenerde, Urin, also mit Stoffen, welche das benutzte Mikrobium häufig in der Natur antrifft. Die Infuse von Heu und trockenen Blättern schienen bis zur Dosis von 14 % dem Nährboden zugesetzt einen günstigen Einfluſs ausgeübt zu haben. Aber die doppelte Dosis des Heuinfuses verhinderte den Oxydationsprozeſs. Urin hatte deprimierend auf die Funktion des Nitritbakteriums eingewirkt; 2 % genügte, um die zur Oxydation nötige Zeit zu verfünffachen, während die Fleischbrühe bis zur Dosis von 8 % wirkungslos war. Es wurde aber eine Gewöhnung des Bakteriums an immer stärkere Dosen von Fleischbrühe konstatiert. Von den Bestandteilen des Harns war Harns. wirkungslos, dagegen muſs man das Ammoniak für die hemmende Wirkung des Harns verantwortlich machen. Es stimmt diese Beobachtung mit derjenigen von WARINGTON überein, welcher ebenfalls fand, daſs Ammoniak die Nitratbildung aus Nitrit schädlich beeinflusse, und daſs das Nitratbakterium keine Wirkung auf das Ammoniak ausübe. 2 % Natriumacetatzusatz hemmte den Prozeſs, Natriumbutyrat hatte einen nur wenig ausgesprochenen Einfluſs. Verff. fanden ferner, daſs Eisensalze die Nitratoxydation wesentlich zu fördern scheinen (Schluſs folgt). (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **5.** 377—87. St. Petersburg. Inst. f. exper. Med.) PROSKAUER.

G. Leichmann, *Über die Beteiligung des Bacillus lactis aërogenes an der freiwilligen Säuerung der Milch.* (Forts. v. S. 134.) Nachdem Vf. aus der Litteratur klar

gelegt hatte, wie die heute geltende Anschauung hinsichtlich des Erregers der spontanen Milchsäuerung entstanden ist, wendet er sich zu der zweiten Frage, inwiefern diese Anschauung etwa mit seinen davon abweichenden Befunden in Einklang zu bringen sein möchte. Vf. stellte fest, dafs der Bac. aërogenes, wenn er überhaupt in säuernder Milch zur Entw. gelangt, besonders in den oberflächlichen Schichten derselben günstige Bedingungen zu einer reichlichen Vermehrung findet. In der Hauptmasse der geronnenen Milch wurden nicht einmal vereinzelte Individuen dieser Art aufgefunden, wogegen die aus der Rahmschicht in Reinkulturen gewonnenen Formen auch in der Tiefe der Nährböden üppig gediehen. Es scheint dies darauf zu beruhen, dafs die Vermehrung des Bac. aërogenes in säuernder Milch aufhörte, sobald ein gewisser Säuregrad erreicht wurde, während die Vermehrung des Bact. lactis ac. immer noch eine Zeitlang weiter fortzuschreiten vermag (Schlufs folgt). (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. 387—98. Milchw. chem. u. bakt. Lab. landw. Inst. Göttingen.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Y. Kozai, *Beiträge zur Kenntnis der spontanen Milchgerinnung.* Die Ermittelungen haben ergeben, dafs die in spontan geronnener Milch gebildete S. entweder reine Rechtsmilchs. oder inaktive Milchs. oder ein Gemisch dieser beiden Formen ist. Von entscheidender Bedeutung für das Auftreten der einen oder der anderen Art ist die Temperatur, bei der sich die Gärung vollzieht. Bei Zimmerwärme entsteht in der Regel reine Rechtsmilchs., bei Brutwärme dagegen inaktive Milchs. Als ursächliche Erreger dieser Vorgänge sind drei scharf voneinander verschiedene Bakterienarten thätig: der „Bac. acidi paralactici", der Bac. acidi laevolactici Halensis u. der „Micrococcus acidi paralactici liquefaciens Halensis", von denen der erste und dritte Rechtsmilchs., der zweite Linksmilchs. liefern. Die häufigste und wichtigste Art ist der Bac. acidi paralactici, der mit dem „Bac. acidi lactici" HÜPPE nicht übereinstimmt. Bei gewöhnlicher Temperatur (Zimmerwärme) wird die Gärung der Milch, wenn nicht ausschliefslich, so doch vorzugsweise durch den „Bac. acidi paralactici" hervorgerufen. Bei höheren Wärmegraden beteiligen sich auch die beiden anderen Arten an dem Vorgange. Die Entstehung der inaktiven Milchs. in der freiwillig geronnenen Milch ist nicht durch das Zusammenwirken beliebiger anderer Bakterien mit den Rechtsmilchsäurebildnern, namentlich dem „Bac. acidi paralactici", sondern allein durch die gleichzeitige Thätigkeit des Linksmilchs. erzeugenden „Bac. acidi laevolactici Halensis" bedingt. Die allgemeinen oder besonderen Ernährungsverhältnisse des Milchsäureerregers, namentlich auch Art und Menge ihrer Stickstoffquelle, sind ohne Einflufs auf die Natur der von ihnen gebildeten S. (Z. Hyg. **31**. 337—80. Hyg. Inst. Halle.)

PROSKAUER.

A. Ruffin, *Über Herstellung, Schädigung und Fälschung der Cichorie.* Nach einer Skizzierung der Fabrikation u. kurzem historischen Überblick von deren Entw. bespricht Vf. die Schädigung des fertigen Fabrikates als Folge seiner Hygroskopizität u. dadurch bedingten Schimmelbb., namentlich von Aspergillus glaucus u. Penicillium glaucum. 10 typische, unzweifelhaft reine Cichorienproben wurden zur Schaffung einer Beurteilungsbasis untersucht auf die in h. W. l. Teile (65,4—69,9 %), Trocknungsverlust bei 100° (5,4—13 %, durchschnittlich 11,4 %), Asche (4—13,7 %, durchschnittlich 7,22 %), in W. unl. Asche (1,92—11,25 %, durchschnittlich 5,8 %), in HCl unl. Asche (0,83—10,12 %, durchschnittlich 4,93 %). Von 133 beliebig in Frankreich und Belgien angekauften Cichorienproben erwiesen sich 4 Proben verschimmelt, 45 hatten 20,5—43,2 % Asche, meist Sand. 7 Proben enthielten Kaffeegrund, 18 gedörrte Leguminosen, 9 beides gleichzeitig, 3 gedörrte Eicheln. (Rev. intern. falsific. **12**. 77—80. Mai-Juni.)

WOY.

T. F. Hanausek, *Gegen die Verschlechterung der Gewürze.* Auf Vf.'s Artikel I. (Chem.-Ztg. **22**. 975; C. **99**. I. 69) haben RAU (Z. öffent. Ch. **5**. 22; C. **99**. I. 644) und R. KAYSER (Z. öffent. Ch. **5**. 25; C. **99**. I. 645) ihren Standpunkt klar gelegt. Nach Vf.'s Ansicht hat RAU die thatsächliche Verschlechterung der Gewürze, namentlich des Pfeffers und Zimmts, nur bestätigt. Der Analytiker darf aber dem Produzenten das Liefern schlechter Ware nicht erleichtern. Es hängt nur vom Willen des Produzenten ab, bessere Ware zu liefern. Auf den seiner Ansicht nach persönlich u. nicht sachlich gehaltenen Artikel KAYSER's verzichtet Vf. zu erwidern. (Chem.-Ztg. **23**. 476. 7/6.) WOY.

E. G. Clayton, *Notiz über Borsäure in Milch.* Von 403 in den Jahren 1893 bis 1898 untersuchten Milchproben enthielten 164 = 40,6% Bors. Jedoch ist unverkennbar ein stetiger Rückgang zu bemerken, von 62,2% des ersten Jahres auf 14,7% des letzten. (The Analyst **24**. 141—42. Juni. [1/3.].) WOY.

J. C. A. Simon Thomas, *Auszug aus dem Berichte über die Thätigkeit des chemischen Laboratoriums der Marine in Amsterdam.* Vom 1. Oktober 1897 bis 1. Oktober 1898 wurden 3003 Proben untersucht. Die geprüften 442 *Butter*proben waren frei von fremden Fetten. Von 124 *Käse*proben erwiesen sich 4 als halbfett mit 18,7—21,5% Fett, die anderen hatten 28—30% Fett. Zweimal wurden verzinnte *Esslöffel* wegen eines Bleigehaltes beanstandet. Unter 113 *Seifen*proben enthielt eine Kartoffelstärke, fünf waren zu wasserreich. *Öle.* Ein mit W. dauernd emulgierbares Mineralöl bestand aus 74,4% Mineralöl, 12,5% Spiritus, 3,8% Ölsaure und 8,6% öls. Natron. Schmieröle, die unter der Bezeichnung „geblasene Öle" in den Handel kommen bestehen aus $^2/_3$ Mineralöl u. $^1/_3$ Colzaöl. *„Dr. Richter's Patent Wellenöl"* zur Beruhigung der Meereswellen erfüllt zwar seinen Zweck, ist aber nicht immer gleich zusammengesetzt und zu teuer. Einmal bestand es aus Fischthran mit 37,7% freier Öls. und 7.1% Amylalkohol, ein anderes Mal aus Rückständen der Stearinkerzenfabrikation mit Oleïn und 18—21% Amylalkohol. Auf Vf.'s Vorschlag gebraucht die Marine jetzt eine Mischung von 3 Teilen Oleïn u. 1 Teil Amylalkohol. *Petroleum.* Von 865 Proben hatten 4 als Kaiseröl bezeichnete Proben D. 0,793—0,800 u. einen Flammpunkt 48—53° C. Eine Probe Leuchtturmöl hatte die D. 0,811 und den Flammpunkt 80°. Die anderen Proben hatten die D. 0,82—0,83 und Flammpunkte 105—120°.

Geschützpulver mit Nitroglycerin und Schiefsbaumwolle als Grundlage hat sich in den Tropen 2 Jahr hindurch gut bewährt. Ein zur Reinigung gemalten Holzes empfohlenes, als *„Kalunopoeder"* bezeichnetes Pulver bestand aus Kreide, Thonerde mit oder ohne Eisenoxydzusatz. *Chromgrün* u. *Chromgelb* enthielten bis 92% Baryt. (Rev. intern. falsific. **12**. 82—84. Mai—Juni.) WOY.

Tem. Zammit, *Auszug aus dem Berichte über die Nahrungsmittelkontrolle auf der Insel Malta im Jahre 1898.* Untersucht wurden 6520 Proben. Nur eine *Butter*probe enthielt fremde Fette. Von 4506 Proben *Bohnenkaffee* waren Dank eines Einfuhrverbotes gefärbter Kaffees nur 6 Proben mit Bleichromat gefärbt gegen 261 Proben des Jahres 1897 (vergl. C. **99**. I. 994). Gemahlener Kaffee wird auf dem Lande häufig mit gedörrten Bohnen verfälscht. Eine Reihe von Spirituosen, die ihrer Bezeichnung als Cognak etc. nicht entsprachen, sondern durch Verd. von A. hergestellt waren, konnten nicht beanstandet werden, da sie gesundheitliche Stoffe nicht enthielten.

Infolge eines Einfuhrzolles auf Cottonöl und cottonölhaltige Öle wurden 1651 Proben *Olivenöl* untersucht. Sie hatten die D. 0,911—0,9197. 23 mit Cottonöl verfälschte Proben hatten stets über 0,915. Die D. nimmt mit steigendem Gehalt an freier Öls. ab. Ein Zusatz von Cottonöl vermindert den Gehalt an freier Öls. Die

HALPHEN'sche Rk. hat sich bewährt. Eine Probe war mit Chlorophyll intensiv grün gefärbt. Die Verfälschungen mit Cottonöl kamen meist über Triest, eine Probe aus Marseille enthielt Leindotteröl. (Rev. intern. fasific. 12. 84—86. Mai—Juni. Valetta.)
WOY.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Saytzeff, *Die Platinlagerstätten am Ural.* Die Produktion der 1825 entdeckten, aber erst in den 60er Jahren in Angriff genommenen Platinlagerstätten der Kreise Goroblagodatsk und Bissersk betrug im Jahre 1893 2948 kg, 1895 nur noch 2457 kg für den ersteren und 1891 ca. 825 kg, 1893 dagegen nur noch etwa 660 kg für den zweiten Kreis. Damit liefern diese Lagerstätten etwa $^2/_3$ des gesamten uralischen Platins. Ebenso wie hier der Seifengehalt 1895 nur noch $^1/_3$ so grofs war wie 1887, ist auch der Ertrag der Platinwäschen in Nischne Tagilsk zurückgegangen, betrug derselbe nämlich von 1825—1844 32760 kg, so sank er 1895 auf 1030 kg. Im Ganzen hat der Ural von 1825—1875 nicht weniger als etwa 90000 kg Platin geliefert. Jetzt hat der Gehalt der Seifen so nachgelassen, dafs ehemals reiche Seifen aufs neue verwaschen werden. Die Platinwäscherei wird namentlich im Thale des Ifs betrieben. Unter dem zu Tage liegenden braunen, gewöhnlich sandigen Thon liegt vielfach grauer, zäher Thon, dann folgt platinfreier Flufskies und -sand („Retschnick"), schliefslich der platinhaltige Sand. Zuweilen tritt daneben Torf auf oder Sand ohne Gerölle („Servan") oder ein zweiter platinhaltiger Horizont, oder es fehlt auch eine der genannten Bildungen. Der neben dem Platin auch Gold und Zinnober führende Sand ist posttertiär. Die Verteilung des Platins ist eine ganz ungleichmäfsige. Die verschiedenen Fundorte liefern nach Farbe, Reinheit, Korngröfse meist gut unterscheidbares Metall. Die gewöhnliche Mächtigkeit der Platinsande beträgt 1—2 Ellen. Als Muttergesteine des Platins müssen nach Vf. gelten: die Olivingesteine, Porphyrite, Gabbrodiorite u. Syenitgneifse. Anstehend ist das Platin bisher nur in Chromeisenerz in z. Tl. serpentinisiertem Olivingestein in der Krutoi Log im Kreise Nischne Tagilsk beobachtet worden. Das fragliche kleine Nest von Chromeisen enthält ca. 0,01 $^0/_0$ Platin. In den Porphyriten ist Platin nur einmal u. nur mikroskopisch nachgewiesen, indessen macht die Anreicherung der Sande in der Nähe der Porphyrite bei gleichzeitiger Anwesenheit von Olivingesteinen und die Grofskörnigkeit des dort gefundenen Platins auch erstere als Muttergestein wahrscheinlich. Für die Gabbrodiorite gilt ähnliches; auch ist Platin in zerstampften Geröllen dieser Gesteine gefunden worden. Auf Syenitgneifse als Muttergesteine lassen reiche Sande auf ihnen schliefsen. (Herausgegeben auf Kosten der Platingesellschaft J. N. BURDAKOFF u. Söhne. 4°. 75 SS. 12 photographische Ansichten, eine geol. Karte, 6 Taf. mit Plänen. Tomsk 1898; N. Jahrb. f. Mineral. **1899**. I. 400—2. Ref. MÜGGE.) HAZARD.

J. Fromme, *Datolith im Gabbro des Radauthales.* Das Mineral fand sich 1896 im nördlichen Gabbrobruche und bildete im chlorithaltigen Gabbro eine mehrere Zentimeter dicke Kluftausfüllung. Farbe weifs ins Grünliche. D. 2,950 und 2,952. Das Mittel aus zwei von SCHWIKKARD ausgeführten Analysen ist:

SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3 [1]	CaO	H_2O	Summe
37,65	20,36 [2]	1,18	34,91	5,90	100,00.

[1]) Mit Spuren von Eisen. [2]) A. d. Diff.

Der kleine Thonerdegehalt zeigt, dafs dem eigentlichen Datolith $HCaBSiO_5$ eine analoge Verb. $CaAlSiO_5$ isomorph beigemischt ist. (10. Jahresber. d. Ver. f. Naturw. zu Braunschweig für 1895/96 und 1896/97. 170—74; N. Jahrb. f. Mineral. **1899**. I. 420. Ref. BAUER.) HAZARD.

Förtsch, *Pseudoozokerit.* Der Ozokerit von Borislaw in Galizien u. von Krasnowodsk am Kaspi liefert ein auffallend dem Bienenwachs ähnliches Destillationsprod., das Cerisin. Ein ähnlicher Körper aus Centralpersien enthält 65% Paraffin von hohem F., läfst sich aber nicht ohne Dest. entfärben und liefert kein Cerisin. Dieser Pseudoozokerit gilt für ein Verharzungsprodukt von Erdöl. (Z. Naturw. **70.** 322. 1898; N. Jahrb. f. Mineral. **1899.** I. 424. Ref. BAUER.) HAZARD.

K. Preis, *Analysen einiger böhmischer Mineralien.* 1. Der von VRBA beschriebene *Monazit* von Písek ergab die unter 1. angeführten Analysenresultate. Es besteht kein einfaches Verhältnis zwischen dem Ce-Di-La-Y-Phosphat und dem Thoriumsilikat. Dieser Umstand unterstützt die Annahme PENFIELD's, dafs der Th-Gehalt der Monazite dem mechanisch beigemengten Thorit zuzuschreiben ist. — 2. *Phenakit* von Horní Novosedlo, ebenfalls von VRBA beschrieben, zeigte die Zus. 2. D. 2,954. — 3. *Damourit* aus den Urkalksteinen der Umgebung von Tábor, beschrieben von SITENSKÝ hatte die Zus. 3., danach (K, Na, Ca):Al:Si = 2,0 : 1 : 1,9, (K, Na) : H = 1 : 2,4. — 4. *Delvauxit* von Trpín bei Beraun. Derselbe bildet in der Ackererde linsenartige Knollen von 5—12 cm Gröfse, muscheligem Bruch und dunkelbrauner Farbe. BUTTA's Analyse steht unter 4. Wenn man $CaCO_3$ und den unl. Rückstand abzieht und den Rest auf 100 berechnet, ergiebt sich die Formel $Ca_3[PO_4]_2 \cdot 3Fe_2[OH]_3PO_4 \cdot 20H_2O$.

	P_2O_5	SiO_2	Ce_2O_3	$(La,Di)_2O_3$	Y_2O_3	ThO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	BeO
1.	27,57	1,46	31,05	26,64	4,02	5,85	1,32	—	—
2.	—	54,27	—	—	—	—	—	—	45,17
3.	—	43,69	—	—	—	—	1,02	39,57	—
4.	18,45	—	—	—	—	—	38,74	2,71	—

	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	CO_2	Unl.	Summe
1.	0,41	—	—	0,42	—	1,96	100,70
2.	—	—	—	0,53	—	—	99,97
3.	0,60	9,98	0,90	4,97	—	—	100,73
4.	9,63	—	—	26,22	1,38	3,95	101,08

(Sitz.-Ber. böhm. Ges. d. Wiss. **1897.** Nr. 19; N. Jahrb. f. Mineral. **99.** I. 427. Referent SLAVÍK.) HAZARD.

A. Lacroix, *Ein Magnetitlager im Kontakt mit dem Granit von Quérigut (Ariège).* Das durch Vf. bereits beschriebene Granitmassiv von Quérigut wird im oberen Boutadiolthale von einem Magnetit umsäumt, der die innerste Zone des dem Kontakthof angehörenden Kalksteines bildet. Der die Hauptmasse des Ganges ausmachende Magnetit ist stellenweise mit braunem Granat, Pyroxen, dunkelgrünem Amphibol u. Pyrit vergesellschaftet. Die B. des Ganges führt Vf. auf einen lokalen, besonders hohen Eisengehalt von Exhalationen zurück, welche gleichzeitig mit der Intrusion des Granites stattfanden. Die umgebende Gesteinsmasse war in dem vorliegenden Falle zu kieselsäurearm, um, wie an anderen Orten desselben Kontakthofes, Silikate hervorzubringen, vielmehr wurde das Eisen durch den Kalkstein zu Magnetit reduziert. Bezeichnend ist in dieser Hinsicht, dafs in dem Mafse, wie man sich vom Granit entfernt, die Magnetitnieren und -krystalle immer seltener werden und nach einigen Metern gänzlich verschwinden. Dafs der Magnetit kein Reduktionsprod. eisenreicher Sedimente ist, geht daraus hervor, dafs der anstofsende Granit hier dieselben endomorphen Veränderungen aufweist, wie im Kontakt mit den metallfreien Kalkschiefern. Hätten dem Kontakthofe eisenreiche Schichtenkomplexe angehört, so hätten dieselben ganz andere endomorphe Kontaktwirkungen hervorgebracht, denn erfahrungsgemäfs ist die mineralische Zus. des Granits von der chemischen Natur

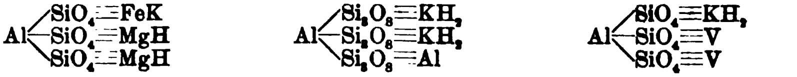
seiner Salbänder abhängig. Die B. des Magnetits hat hiernach sicher erst nach der Verfestigung des Granites stattgefunden, und zwar gleichzeitig mit der Kontaktmetamorphose des Kalksteines, denn die Kontaktmineralien sind in beiden die gleichen, nur dafs in der Magnetitregion die Silikate in wesentlich eisenreicheren Varietäten vorliegen. So findet sich in letzterer Melanit anstatt Grossular, dem Hedenbergit nahestehender Diopsid anstatt des hellen Diopsids, im Dünnschliffe tiefst dunkelgrüne Hornblende statt der lichtgrünen Varietät. In beiden Gesteinen, dem Magnetit und dem kontaktmetamorphen Kalkstein, setzen in gleicher Weise Aplitgänge auf, nur sind dieselben in dem ersteren reicher an Eisenoxydulsilikaten (Pyroxen), als in diesem. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. I. 1467—69. [12/6*.].) HAZARD.

W. F. Hillebrand, H. W. Turner und **F. W. Clarke,** *Roscoelith.* Es gelang, aus der Stocklagermine 1,2 g von dem seltenen Vanadiumglimmer vollkommen rein zu erhalten, dessen D^{20}. nach Trocknen bei 100° C. 2,97 betrug, u. dessen Zus. unter 1. angegeben ist:

	SiO_2	TiO_2	V_2O_3	Al_2O_3	FeO	MgO	K_2O
1.	45,17	0,78	24,01	11,54	1,60	1,64	10,37
2.	45,88	—	24,39	11,73	1,63	1,66	10,53
3.	45,52	—	24,64	11,62	1,55	1,72	10,81

	Na_2O	Li_2O	H_2O unter 280°	H_2O über 280°	Summe
1.	0,06	Spur	0,57	4,12	99,86
2.	—	—	—	4,18	100,00
3.	—	—	—	4,14	100,00.

Die Analyse 1. führt zunächst auf die Formel $H_{458}K_{220}Fe_{22}Mg_{41}Al_{226}V_{318}Si_{752}O_{2724}$. Hier ist H : K und Mg : Fe gleich 2 : 1. Da bei vielen Glimmern SiO_4 durch Si_3O_8 ersetzbar ist, reduziert sich auf diesem Wege obige Formel zu $R^I_{678}R^{II}_{63}Al_{226}V_{318}(SiO_4)_{586}(Si_3O_8)_{71}$. Nach CLARKE's Glimmertheorie wäre hiernach der Roscoelith ein Molekulargemisch aus:



im Verhältnis von 21 : 22 : 159 oder nahezu 1 : 1 : 8. Entfernt man aus der Analyse die TiO_2, sowie das unter 280° entweichende W. und berechnet auf 100, so erhält man die Zahlen unter 2., während der eben erörterten theoretischen Zus. die Werte unter 3. entsprechen würden. Von den drei angeführten Molekulargruppen repräsentiert die erste den normalen Phlogopittypus, die zweite ist ein Drittelsilikatalkalibiotit und die dritte, 74,5% vom Ganzen ausmachend, ein Muskovit, bei dem $^3/_8$ der Thonerde durch Vanadium vertreten werden. Der Roscoelith neigt in Californien zur B. kleiner Rosetten in Quarzadern und findet sich in letzteren im Kontaktbereich einer Granodioritmasse. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **7**. 451—58.) HAZARD.

P. Jannasch und **H. Weber,** *Über die Aufschliefsung der Silikate durch Borsäureanhydrid.* Die von JANNASCH, bezw. JANNASCH u. HEIDENREICH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2822; Z. anorg. Ch. **12**. 208; C. **96**. I. 132. II. 264) herrührende, sehr bequeme Borsäure-Methode zur Aufschliefsung von Silikaten, welche überdies den Vorteil bietet, dafs dem Material kein Alkali zugefügt wird, läfst sich auch auf die äufserst schwer zersetzbaren Silikate der *Disthen-* u. *Topas*-Gruppe ausdehnen, wenn man die Schmelztemperatur durch Anwendung eines Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläses genügend hoch steigert — 0,5 g der äufserst fein gepulverten Substanz werden mit 15 g zerkleinertem Borsäureanhydrid vermischt, über der gewöhnlichen Flamme und

darauf im Luftgebläse so weit als möglich geschm., dann mit 2—3 g feinem B_2O_3-Pulver überschichtet und nun im Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse so lange (10—15 Min.) erhitzt, bis eine auch nach dem Erkalten vollkommen klare Schmelze entstanden ist, letztere wird dann durch wiederholtes Abdampfen mit methylalkoh. Salzs. völlig von Bors. befreit. — Beleganalysen:

1. u. 2. Disthen aus Lincoln Co. (Nordcarolina). — 3. u. 4. Heller Quarzporphyr aus dem Kinzigthal im Schwarzwald.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	TiO_2	Fe_2O_3	MgO	H_2O	Summe
1.	37,21	60,78	0,33	1,35	0,52	—	—	—	—	100,19
2.	37,11	61,00	0,34	1,34	0,41	—	—	—	—	100,20
3.	71,84	16,56	0,69	5,06	0,60	Spuren	1,67	0,83	2,63	99,85
4.	71,68	16,60	0,66	5,02	0,44	Spuren	1,84	0,82	2,58	99,64

Bei einer Reihe von Topas-Analysen ergab sich die sehr willkommene Thatsache, dafs unter den von Vff. innegehaltenen Bedingungen alles Fluor, dagegen keine Kiesels. verflüchtigt wird; näheres über diese Analysen soll später mitgeteilt werden; aus den für SiO_2 ermittelten Werten 33,39 und 33,35% erhellt die Genauigkeit des Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1670—75. 26/6. [6/6.] Univ.-Lab. Heidelberg.)

Stelzner.

Wm. C. Day, *Die künstliche Darstellung von Asphalt aus tierischen und vegetabilischen Materialien.* Vf. erhält durch trockene Dest. verschiedener Materialien, z. B. eines Gemisches von Häringen mit Sägespänen u. jedes der beiden Substanzen allein, Prodd., die natürlich vorkommenden Asphaltsorten vollkommen gleichen. In gleicher Weise kann in der Natur die B. des Asphalts vor sich gegangen sein, und die Verschiedenheit der einzelnen Sorten erklärt sich aus der Verschiedenheit der Materialien. (Amer. Chem. J. **21**. 478—99. Juni. [18/2.] Swarthmore College.) Posner.

F. Parmentier, *Beitrag zum Studium der Mineralquellen. Über die Croixat-Quelle beim Mont-Dore.* Während im allgemeinen die Mineralquellen einer und derselben Gegend eine analoge Zus. haben, findet man manchmal abweichend davon Quellen, deren Zus. von derjenigen benachbarter Quellen durchaus verschieden ist. Dieses ist der Fall bei einer vor 2 Jahren zwischen Bourboule und Mont-Dore entdeckten Mineralquelle, welche nach den Unterss. des Vf.'s eine Temperatur von 43° und folgende Zus. zeigt:

Freie CO_2	Kiesels.	HCl	Arsens.	Kalk	Magnesia	Kali	Natron	Lithion
1,225	0,110	3,774	0,009	1,171	0,044	0,053	3,980	0,005 g

Die Quelle zeichnet sich also nicht allein durch den grofsen Gehalt an Kochsalz (ca. 6,046), sondern auch durch die vollständige Abwesenheit von Eisen aus. Aufserdem enthält sie beträchtliche Mengen Arsenik. Dieses scheint darauf hinzudeuten, dafs in einem unveränderten Mineralw. das Arsen nicht in Form von Eisenarseniat, sondern in Form von Natriumarseniat vorhanden ist. Erst nach der Einw. des Luftsauerstoffs wird die Arsens. in Form von arsensaurem Eisensesquioxyd ausgefällt. — Die untersuchte Quelle scheint in der betreffenden Gegend kein Analogon zu haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1408—9. [5/6.*].) Hesse

F. Parmentier, *Über die fluorhaltigen Mineralquellen.* Gelegentlich des Nachweises von Fluor in portugiesischen Mineralquellen hat Lepierre (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1289; C. **99**. II. 77) dem Vf. die Schlufsfolgerung „dafs die Ggw. von Fluor in den Mineralww. eine grofse Ausnahme sei", zugeschrieben. Dem gegenüber weist Vf. darauf hin, dafs er nur von den von ihm untersuchten Mineralquellen

insbesondere den WW. von Mont-Dore u. Saint-Honoré-les-Bains, in denen keine Spur Fluor vorkommt, gesprochen habe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1409—10. [5/6.*].) HESSE.

A. **Duboin**, *Jodgehalt der Mineralwässer von Royat.* Nach dem Verfahren von GAUTIER, welcher organische Jodverbb. sowohl in der Luft (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 643; C. **99**. I. 915) als im Meereswasser (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1069; C. **99**. I. 1233) nachgewiesen hat, konnte Vf. die Gegenwart von Jod in den Mineralwässern von Royat nicht konstatieren, obwohl dasselbe längst ebenso wie Brom darin aufgefunden worden ist. Durch Schmelzen des Rückstandes von 4,5 l solchen W. mit reinem Ätzkali im Nickeltiegel konnte schliefslich $^1/_6$ mg Jod gewogen werden, was einem Gehalt von 0,04 mg pro Liter entspricht. Aus dem Umstande, dafs die im Meereswasser enthaltenen Jodverbb. stickstoffhaltig und zugleich reich an Mn und P sind, und dafs die beiden letzteren Elemente sich auch im W. von Royat finden, schliefst Vf., dafs auch die in diesem W. enthaltenen Jodverbb. organischer Natur, und zwar teils l., teils unl. sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. I. 1469—70. [12/6.*].) HAZARD.

Armand Gautier, *Jod im Meerwasser und im Süfswasser.* Die Arbeit ist eine Wiederholung der früheren Mitteilung des Vf.'s (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1069; C. **99**. I. 1233) vervollständigt durch Analysen des W. der Seine und Marne, in welchem auch eine geringe Menge (5 mg pro Tonne des Seinew.) löslichen Jods vorkommt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 566—74. 20/6.) HESSE.

Analytische Chemie.

A. A. Shukoff, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Erstarrungstemperatur.* Vf.'s Methode (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**. 11; C. **99**. I. 392) hat sich namentlich bei Bestimmung der Erstarrungstemperatur niedrig schmelzender Fette, wie Cacaoöl, Cocosöl, Gemischen von Öls. und Stearins. bewährt. Derartige Bestimmungen werden mit Eintauchen des App. in kaltes W. oder an kühlen Tagen im Freien ausgeführt. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 563—64. 13/6. [Mai] Chem. Lab. der Fabriken A. M. SHUKOFF in St. Petersburg.) WOY.

G. H. Bailey u. **J. H. Johnston**, *Über einige Punkte in der Analyse von Wasser.* Es wurde die Alkalinität von Schmutzwässern vor und nach dem Kochen mit verschiedenen Indikatoren geprüft. Bei Methylorange und Kongorot wird durch das Kochen der Säureverbrauch nicht verändert. Bei Lackmus ist er nach dem Kochen wegen der Austreibung der CO_2 gröfser. Mit Phenolphtaleïn gab das W. ursprünglich saure Rk., die bei längerem Kochen in alkalische Rk. übergeht. Die hier auftretenden Erscheinungen führt der Vf. auf die Dissociation der Ammoniumsalze zurück, für welche sie eine dem Referenten nicht verständliche Theorie aufstellen. Es folgen Angaben über die Vorsichtsmafsregeln beim Nehmen der Probe u. deren Aufbewahrung, sowie über das Verteilungsverhältnis der Salzsäure zwischen Speisewasser und Kondenswasser. Bestimmt wurde die Zus. der Destillate von verd. Salzsäure:

Prozent HCl in der Fl.:	6,90	1,08	1,95	2,45	3,37	4,12	5,32	7,34
Prozent HCl im Destillat:	0,0005	0,0012	0,005	0,015	0,030	0,055	0,110	0,534.

(J. Soc. Chem. Ind. **18**. 455—57. 31/5. [5/5.*] Manchester Section.) BODLÄNDER.

F. A. Gooch und **C. A. Peters**, *Titration von Oxalsäure durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von Salzsäure.* Die Vff. geben die Resultate ihrer Unters. mit folgenden Worten an: Das Titrieren von Oxals. durch Kaliumpermanganat in Ggw. von Salzs. verläuft gewöhnlich, infolge des Freiwerdens von Chlor aus der letzteren,

ungenau; die Schwierigkeit kann durch Zusatz eines Mangansalzes — entweder des Sulfats oder des Chlorids — überwunden werden, und zwar genügt 1 g von dem Mangansalz, um einen derartigen Ausgleich zu bewirken, daſs Titrationen mit geringeren Mengen (100—500 ccm) in Ggw. von Salzs. (5—15 ccm konz. HCl) sicher und hinreichend rasch bei gewöhnlicher Temperatur, sei es in Ggw. oder in Abwesenheit von Schwefels., durchgeführt werden können. (Am. J. Science, Silliman [4] **7.** 461—67. Kent Chemical Laboratory of Yale University.) Hazard.

Casimir Strzyzowski, *Kritische Untersuchungen zur Mikrochemie krystallisierter Hämatinverbindungen, nebst einem Beitrage zum Blutnachweise.* Schluſs von Seite 140. Der Verfasser bestätigt die von Bikfalvi erwähnte Thatsache, daſs durch Dialyse chlorfrei gemachtes Blut mit den Haloidsalzen von Na, K, NH_4 u. Essigs. die entsprechenden Hämatinverbb. giebt, die verschiedene Färbung haben. Unter dem Mikroskope erscheint im durchfallenden Lichte HJ-Hämatin schwarz oder braunschwarz, HCl-Hämatin gelb oder rotbraun, HBr-Hämatin hält die Mitte zwischen beiden und erinnert an Nuſsbraun.

Die von Husson zuerst erwähnte, dann von Axenberg und Dannenberg empfohlene, schlieſslich von Niederstadt 1894 angeblich neu gefundene Methode, durch Einw. von Sulfiden und Ameisens. aus Blut die als Hämidinkrystalle bezeichneten Verbb. zum Blutnachweis zu verwerten, ist nach Vf.'s Verss. völlig unbrauchbar, da die Hamidinkrystalle nichts weiter als Schwefel sind. Dannenberg hat seinen Irrtum eingesehen und widerrufen. Die Angaben der anderen Autoren bedürfen aber noch dringend eines Widerrufes in den betreffenden Publikationsorganen.

Beitrag zum Blutnachweis. Die Teichmann'sche Methode kann dadurch wesentlich vereinfacht werden, daſs man nur eine Essigs. benutzt, die mit 1,5—2 Vol. % HCl, HBr oder HJ versetzt ist. Namentlich das HJ-Essigs.-Reagens liefert vorzüglich ausgebildete Krystalle von kohlschwarzer Farbe. Man bringt das trockne Blut auf einen Objektträger, bedeckt, bringt mit einem Kapillarröhrchen etwas von dem Reagenz zwischen Deckglas und Objektträger, kocht 1—3mal unter Ersatz der Verflüchtigungsverluste auf und mikroskopiert. Es lieſsen sich auf diese Weise noch Blutspuren nachweisen, die 0,000025 g Blut entsprachen. Zu einer zweiten, sehr scharfen Methode dient ein Schwefels.-Glycerin-Reagens. 10 ccm Glycerin, D. 1,26 werden mit 2—3 Tropfen konz. Schwefels. D. 1,845 versetzt, ganz wenig hiervon, $^1/_4$—$^1/_2$ Tropfen, auf ein Deckgläschen gebracht, mit der nassen Seite auf das auf dem Objektträger liegende und zerkleinerte Blutobjekt gethan und 8—12 Sekunden gekocht. Bei einer womöglich über 400fachen Vergröſserung zeigen sich massenhaft kleine dunkle Krystallnadeln von Hämatinsulfat, besonders an der Peripherie der Bluttrümmer isoliert oder zu Gruppen vereinigt. (Österr. Chemiker-Ztg. **2.** 333—35. Lausanne.) Woy.

L. Mutschler, *Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser.* Bei der Unters. des Aarewassers (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3.** 399; C. **97.** I. 188) hat Vf. den Sauerstoff des W. nach folgender Modifikation des Mohr'schen Verf. bestimmt: Eine gewöhnliche Standflasche von weiſsem Glase, etwa einem Liter Inhalt und 2,8—3,5 ccm weitem Halse ist durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, dessen eine Bohrung möglichst zentral ist, verschlieſsbar. Der Inhalt der Flasche ist für eine bestimmte u. sich gleich bleibende Art des Stopfeneinsetzens genau ermittelt. In Fig. 15 ist *1* eine Achat- oder Glaskugel, *2* ein zugeschmolzenes Glasröhrchen von 5—8 ccm mit Lauge, *3* ein ebensolches Röhrchen mit genau bekannter Menge $^1/_{10}$ N.-Ferroammonsulfatlsg., etwa 30—40 ccm. *4* ist ein Röhrchen von 15—20 ccm Inhalt mit 50%iger Schwefels., das mit Hilfe eines angeschmolzenen Glasstabes in der aus der Figur ersichtlichen Weise in den Stopfen eingesetzt ist. Da in den zugeschmolzenen Röhrchen die Reagenzien unbegrenzt haltbar sind, so

füllt man sich gleich eine gröfsere Menge derselben und bestimmt zusammen das Volum je eines Satzes, der dann gemeinsam verpackt bleibt.

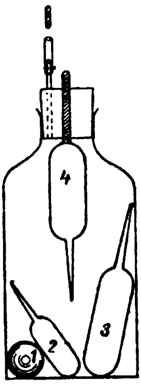


Fig. 15.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs wird die Flasche mit dem zu untersuchenden W. gefüllt, vorsichtig die Kugel, sowie die Röhrchen mit Ferrosalz und Lauge eingelassen, das Schwefelsäureröhrchen in den Stopfen eingesteckt und dieser eingesetzt. Durch leichtes Schütteln zerbricht man *2* und *3*, verteilt das gebildete Eisenoxydulhydrat durch vorsichtiges Neigen der Flasche, während man mit dem Zerbrechen des Schwefelsäureröhrchens warten kann, bis man im Laboratorium angekommen ist. Jetzt läfst man noch so lange stehen, bis die Fl. wasserklar geworden ist, etwa 10—15 Min., spült den Inhalt der Flasche mit ausgekochtem W. in ein Becherglas über und titriert das nicht oxydierte Ferrosalz mit $^1/_{10}$ N.-Chamäleon. 1 ccm oxydierter Ferrosalzlsg. ist = 0,8 mg = 0,558 ccm Sauerstoff. Ein in den Stopfen noch eingefügtes Glasröhrchen mit Glasstabverschlufs dient zum Vergleich eines event. Überdruckes in der Flasche, der sich aber stets nur sehr unbedeutend erwies. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **2.** 481—84. Juni. Bern.) Woy.

F. W. Küster u. **A. Thiel**, *Über die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen.* Zunächst weisen Vff. daraufhin, dafs der Zweck ihrer Arbeit (Z. anorg. Ch. **19.** 97; C. **99.** I. 373), an einem praktisch wichtigen Beispiele zu zeigen, welchen Wert die Ionentheorie und ihre Lehren bei der Bearbeitung derartiger Probleme für den Analytiker besitzen, u. a. von Lunge (Z. anorg. Ch. **19.** 454; C. **99.** I. 708) mifsverstanden sei, da sie keinerlei Interesse an der Frage hätten, nach welcher Methode in der Praxis Schwefelkies analysiert würde. Darauf berichtigen Vff. ihre aus der Abhandlung von Jannasch u. Richard's (J. pr. Chem. [2] **39.** 321; C. **89.** II. 56) entnommene, wie sich herausstellte, irrtümliche Angabe über Ungenauigkeit der Lunge'schen Methode mit der Erklärung, dafs ihnen die kurze Zeit darauf (J. pr. Chem. [2] **40.** 236; C. **89.** II. 700) durch Jannasch selbst erfolgte Richtigstellung entgangen sei. Die von Lunge an der Höhe der von den Vff. bei der Fällung der H_2SO_4 in Ggw. von Fe gefundenen Fehler geübte Kritik erledigen diese, unter Berufung auf die von Jannasch, Fresenius u. a. erhaltenen Resultate (Minus von 2—5%), mit dem Hinweis, dafs sie den Fehler absichtlich durch Einhaltung gewisser Bedingungen möglichst vergröfsert hätten, um die Frage nach der Natur des Fehlers um so leichter lösen zu können. Nach einigen weiteren Bemerkungen zu der Kritik Lunge's, bezüglich der Brauchbarkeit des Verf. für die Praxis, schliefsen Vff. mit einer kurzen Besprechung der Publikationen von O. Herting (Z. f. angew. Ch. **1899.** 274; C. **99.** I. 948), O. N. Heidenreich (Z. anorg. Ch. **20.** 238; C. **99.** I. 1164) und Meineke (Z. anal. Ch. **38.** 209; C. **99.** II. 140). (Z. anorg. Ch. **21.** 73—78. 21/6. [29/4. und 22/5.] Clausthal. Lab. der Bergakademie.) Düst.

Richard Jos. Meyer, *Über die Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in Halogensalzen.* Das von C. Friedheim und Vf. ausgearbeitete Verf. zur Trennung u. Bestimmung von Cl, Br u. J in Halogensalzen, das hauptsächlich dem praktischen Bedürfnis der Halogenbestimmung in Mineralwässern, Solen, Mutterlaugen etc. dienen soll (Z. anorg. Ch. **1.** 407; C. **92.** II. 545) und, was die Abscheidung des J durch Arsens. anbetrifft, eine Modifikation der Methode von Gooch und Browning (Am. J. Science, Silliman [3] **39.** 188; C. **90.** I. 812) ist, wurde

später (Z. anorg. Ch. **4**. 178; C. **93**. I. 856) von den letztgenannten Autoren kritisiert, worauf Vf. heute zurückkommt. Zunächst erwidert dieser auf den Einwand von GOOCH und BROWNING, das Verf. durch Einführung der Dest. des J kompliziert zu haben, dafs die GOOCH'sche Methode, die nur die Bestimmung des J bezwecke, nicht anwendbar sei, wenn zugleich Br u. Cl bestimmt werden soll. Die nach dem letztgenannten Verf. — Austreibung des J u. Titrieren der im Rückstand verbliebenen arsenigen S. — erhaltenen Resultate ergaben, wie Vf. früher bereits konstatiert hat, zu hohe Werte, die Vf. damals auf den Einflufs der grofsen Salzmenge des Rückstandes auf die Jodrk. zurückführte. Neuerdings angestellte Verss. des Vf.'s bestätigen die Richtigkeit dieser Auffassung, so dafs der Fehler nur durch Anwendung einer Korrektion, deren Wert aber etwas höher, als der von GOOCH und BROWNING angegebene liegt, beseitigt werden kann. Nach einem energischen Protest gegen den Vorwurf, unreine Reagenzien benutzt zu haben, führt Vf. aus, dafs bei der von ihm festgesetzten Maximalmenge von 0,3 g J, das bei der Dest. einzuhaltende Endvolumen von 50 ccm völlig zur Entfernung des J aus der Retorte ausreiche und kommt auf Grund seiner Ausführungen zu dem Schlufs, dafs das von FRIEDHEIM und ihm empfohlene Verf. den Zweck, dem es dienen soll, vollkommener erfüllt, als die GOOCH'sche Methode. (Z. anorg. Ch. **21**. 79—83. 21/6. [Mai]. Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Laboratorium.) DÜSTERBEHN.

Paul Bourcet, *Nachweis und kolorimetrische Bestimmung geringer Mengen Jod in den organischen Substanzen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 554—56. 5/6. — C. **99**. I. 1223.) HESSE.

J. F. Pool, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Salpetersäure.* Das salpetersäurehaltige Prod. wird mit einem Überschufs von NaCl in einem Erlenmeyer-Kolben zur Trockne verdampft. Dann wird unter Durchleiten von CO_2 mit konz. H_2SO_4 zers., später mit W. verd. und durch Kochen alles Chlor ausgetrieben. Die entweichenden Cl_2-haltigen Gase werden in Jodkaliumlsg. aufgefangen u. das Jod titrimetrisch bestimmt. Durch das Arbeiten in CO_2-Atm. verhindert man, dafs nach der Gleichung:

$$6HCl + 2HNO_3 = 2NO + 3H_2O + 3Cl_2$$

gebildetes NO sich weiter oxydiert zu Verbb., welche ihrerseits Jod aus dem Jodkalium frei machen würden. Die Methode soll genaue Zahlen geben und sich für die Analyse von Trinkwasser und Düngemitteln eignen. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **11**. 171—74. 8/6. Paramaribo.) MUHLERT.

J. Riban, *Über die Bestimmung des Phosphorwasserstoffs in Gasgemischen.* Den Darlegungen von JOANNIS (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1322; C. **99**. II. 142) gegenüber hält Vf. das von ihm früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **88**. 581; C. **79**. 322) beschriebene Verf. zur Absorption von H_3P mittels saurer Kupferchlorürlsg. aus verschiedenen Gründen für besser, als das ältere Verf. der Absorption mittels Kupfersulfatlsg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1452—53. [12/6.*].) HESSE.

D. Gerhardt, *Bestimmung des Phosphors nach L. Reed.* Die von REED beschriebene Methode (The Analyst **24**. 33; C. **99**. I. 708) beruht darauf, dafs P in CS_2-Lsg. bei Ggw. von A. sich mit 5 Atomen Brom verbindet. Nach Verss. Vf.'s ist die Ggw. von A. dazu nicht nötig, auch in einer CS_2-Lsg. werden 5 Atome Brom verbraucht und nicht 3, wie REED angiebt. Unbrauchbar ist die Methode bei Ggw. von Fetten, da dieselben an sich schon Br absorbieren. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **11**. 174—77. Juni.) MUHLERT.

H. Pellet, *Die Titration des Eisens in salzsaurer Lösung, eine vergessene Methode.* Nach Vf.'s Meinung ist die von WILLENZ (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 37;

C. **99**. I. 638) in Erinnerung gebrachte Methode von REINHART überflüssiger Weise umständlich, da die Titration der oxydierten Eisenlsg. mit Zinnchlorür allein bis zur Farblosigkeit, die Methode WEIL, jede gewünschte Genauigkeit hat. In gleicher Weise kann auch *Kupfer* bestimmt werden, was Vf. bei Bestimmung der durch Zucker ausgeschiedenen Kupferoxydulmenge stets thut. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 181—82. 15/6.) WOY.

F. A. Gooch u. **Franke Stuart Havens**, *Die Verflüchtigung der Eisenchloride bei der Analyse und die Trennung der Oxyde von Eisen und Aluminium.* (Z. anorg. Ch. **21**. 21—27. — C. **99**. I. 1270.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Kerp, *Über die Baudouin'sche Reaktion.* — 1. Reinigung des Furfurols. Das zur BAUDOUIN'schen Rk. zu benutzende Furfurol mufs gereinigt werden, was durch zweimalige Dest. des Handelsprod. unter vermindertem Druck erreicht wird. Reines Furfurol ist farblos, wasserklar, Kp_{18}. 62,5—63°, Kp_{20}. 63,5—64°, Kp_{22}. 65,5—66°. Es verändert sich schnell unter Gelbfärbung, dagegen halten sich etwa 20%ig. alkohol. Lsgg. in vollgefüllten Flaschen und im Dunkeln sehr gut. Eine Lsg. von 1 ccm farblosem Furfurol in 100 ccm A. ist fast unbegrenzt haltbar.

2. Einwirkung von Salzsäure auf alkoholische Furfurollösungen. Farbloses Furfurol ist in konz. HCl ll., färbt sich nach wenigen Augenblicken violett, dann intensiver, dunkelweinrot, schliefslich schwarz unter Abscheidung eines schwarzen Nd. Ebenso verhalten sich alkohol. Furfurollsgg. Die Nuance der Färbung kann in konz. Färbung auch nicht im entferntesten mit der Sesamfärbung verwechselt werden, nur verd. Färbungen zeigen im Ton eine gewisse Ähnlichkeit. Die Rk. zwischen Furfurol und HCl ist abhängig von der absoluten Menge und der Verdünnung des Furfurols, sowie von der Menge der S. 0,5 ccm einer Lsg. von 20 ccm farblosem Furfurol in 100 ccm abs. A. = 0,083 35 ccm = 0,097 g Furfurol geben bei einer Verdünnung von 0,51 Vol.% eine eben noch sichtbare rotviolette Färbung, mit 14 ccm HCl, D. 1,19, nach 18 Minuten eine äufserst schwache, 12 ccm HCl nach 18 Minuten eine eben noch wahrnehmbare, 10 ccm HCl selbst nach 24 Stunden keine Färbung mehr. Dem jeweiligen Grad der Verdünnung entspricht eine bestimmte Menge HCl, damit diejenige Konzentration erreicht wird, bei der die Rk. noch vor sich geht. Obige Menge Furfurol in 1 ccm alkohol. Lsg. = 8,34 Vol.% giebt mit 0,5 ccm HCl, D. 1,19, nach 10 Minuten nur eine schmutzig braune, mit 1 ccm HCl dagegen sofort deutlich rotviolette Färbung. Ebenso in 1,5 ccm alkohol. Lsg. mit 1 ccm HCl erst nach 5 Minuten, mit 2 ccm sofort deutliche Färbung. Die Rk. zwischen Furfurol und HCl braucht also, namentlich bei fortschreitender Verdünnung, eine merkliche Zeit bis zu ihrem Eintritt, während die Sesamölrk. bei weitem schneller eintritt und viel empfindlicher ist. Erst nach längerer Zeit eintretende Färbungen rühren keinesfalls von Sesamöl her. Bei Erwärmung treten noch Färbungen ein, die sich in der Kälte nicht zeigten, weshalb die Sesamölrk., wie vorgeschrieben stets bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen ist. Auch die Konzentration der HCl ist von Wichtigkeit. HCl, D. 1,127, giebt mit Furfurol auch bei erhöhter Temperatur keine eigentliche rotviolette Färbung mehr, höchstens eine schwarzgraue. Mit HCl, D. 1,16, entstehen bei gewöhnlicher Temperatur keine in Betracht kommenden Färbungen. Mit Sesamöl giebt HCl, D. 1,127, die BAUDOUIN'sche Rk., wenn auch nicht so feurig, als mit stärkerer S. HCl, D. 1,16, giebt die Rk. mit ausreichender Schärfe, empfiehlt sich daher in zweifelhaften Fällen.

3. Darstellung von Furfuramid und sein Verhalten in alkoholischer Lösung zu Salzsäure. SOHN hat (Milch-Ztg. **27**. 498; C. **98**. II. 679) bei der Prüfung auf Sesamöl an Stelle von Furfurol das krystallinische Furfuramid vorgeschlagen. Dieses hat sich nicht bewährt, die alkohol. Lsg. ist stets gelblich gefärbt und reagiert mit HCl zunächst unter B. eines intensiv grün-gelben Salzes, das

erst in zweiter Phase in Furfurol und Salmiak zerfällt. Die gelbe Färbung kann aber unter Umständen die BAUDOUIN'sche Rk. beeinträchtigen.

4. Über die Grenzen der BAUDOUINschen Reaktion. Wenn die Konzentration der Sesamölmischung 2,5% nicht unterschreitet, so ist die Grenze der Nachweisbarkeit des Öls durch die BAUDOUIN'sche Rk. 0,0050—0,0025 g. Bei weiterer Verdünnung muſs die absolute Menge des Sesamöls erhöht werden, die gröſst mögliche Verdünnung ist 0,20% Sesamöl. Hieraus ergiebt sich, daſs mit Sicherheit 2—2,5 g Sesamöl, entsprechend 20—25 g Margarine mit 10% Ölzusatz, in 1 kg Butter erkannt werden, in 1 Ztr. Butter also 1—1¼ kg Margarine. Es empfiehlt sich zur Prüfung statt der vorgeschriebenen 10 ccm nur 5 ccm HCl anzuwenden, da die Rk. dann schärfer eintritt.

5. Über die Eigenschaften der bei der BAUDOUIN'schen Reaktion entstehenden roten Farblösung. Verss. zur quantitativen Bestimmung des Sesamöls auf kolorimetrischem Wege verliefen ergebnislos, teils weil keine geeignete Vergleichsfl. gefunden werden konnte, teils weil die Farblsg. sich zu schnell verändert, namentlich bei Zusatz von W. Hierdurch wird die Färbung zunächst matt, dann immer mehr orange. Die ursprüngliche rote Färbung ist in Ä. unl., geht aber nach Wasserzusatz vollständig in Ä. über, und zwar mit gelber Farbe. Mit starken Mineralss. wird der Farbkörper wiederum dem Ä. mit roter Farbe entzogen, beim Verdünnen mit W. macht sich wiederum das umgekehrte Verhältnis geltend. Ebenso wie Ä. sind Chlf., Bzl., PAe., CS_2 verwendbar. Mit organischen SS. treten die Färbungen mit Sesamöl-Furfurol, wie mit Furfurol allein nicht ein. Versetzt man eine alkohol. Furfurollsg. von 0,99 Vol.% mit so verd. HCl, daſs an sich eine Färbung nicht eintritt, und fügt jetzt ein Stückchen Zink zu, so färbt sich die Mischung sofort gelb und nach einer Zwischenfarbe schlieſslich schön rosarot. Ä. entzieht der Lsg. die Farbe als starkes Gelb, Mineralss. stellen die rote Färbung wieder her. Ebenso erzeugen Sn und Cd, nicht aber Fe Färbungen. BETTENDORF'sche Zinnchlorürlsg. färbt alkohol. Furfurollsg. schlieſslich schön tiefblau.

6. Vergleich der Sesamölreaktion mit einigen anderen Farbreaktionen. Nicht nur die Sesamölfärbung, bezw. die Furfurolsalzsäurefärbung, sondern auch andere, aus Pflanzenstoffen mit Hilfe s. Agenzien erhaltene Farbstoffe zeigen gegen W. das geschilderte Verhalten, so Curcuma, Pfefferminzöl, ersteres mit HCl rot, letzteres mit Eisessig tiefblau, beide in Ä. braungelb l.

7. Absorptionsspektra. Die Absorptionsspektra der Färbungen von Sesamöl-Furfurol-HCl, Sesamöl-Zinnchlorür u. Curcuma-HCl, sind einander sehr ähnlich, etwa von Linie D bis über F hinaus verdunkelt, das Maximum der Dunkelheit etwas verschieden, entsprechend vor E im Grün, vor F und hinter F im Blau. Bei konz. Lsgg. wird das ganze Spektrum bis auf das Rot u. einen Teil des Gelb ausgelöscht. Die Furfurol-HCl-Färbung dagegen zeigt als Spektrum eine Verdunkelung als schmales u. sehr deutliches Band, in dessen Mitte gerade die Linie D liegt. Mit zunehmender Stärke der Färbung verbreitert sich das Band, bis nur noch das Rot sichtbar bleibt. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. 2. 473—80. Juni [8/4.] Berlin. Mitteilung aus dem chem. Lab. des Kais. Gesundheitsamtes.) WOY.

Jules Wolff, *Eine Verbesserung des Verfahrens von Trillat zum Nachweis von Methylalkohol in Alkoholen.* Bei der Nachprüfung des TRILLAT'schen Verf. hat Vf. gefunden, daſs Dimethylanilin bei Erhitzung auf 70—75° in geschlossenem Gefäſs in Ggw. von Essigs. und einigen Tropfen Methylalkohol oder Äthylalkohol nach 3 Stdn. ein sich ebenso verhaltendes Kondensationsprod. liefert, wie die TRILLAT'sche Base es ist. Die Menge dieses Prod. stieg mit der Temperatur und der Zeit der Erhitzung. Das Destillat eines reinen, mit Chromatgemisch oxydierten A. gab dieselben Rkk. Erwärmt man nur bei 60—65° oder läſst 24 Stdn. bei Zimmertemperatur ein-

wirken, so tritt die Base nicht mehr auf. Das Kondensationsprod. von Dimethylanilin und Methylal wird durch längeres Kochen mit Sodalsg. wieder zerstört, die Neutralisation hat infolgedessen genau zu erfolgen.

Angesichts dieser Erfahrungen hat Vf. das Verf. von TRILLAT, wie folgt, verbessert: 15 g Kaliumdichromat werden in 130 ccm W. gel., 70 ccm reine Schwefels., 1 : 5, und 10 ccm des zu untersuchenden A. zugegeben, 20 Minuten in Berührung gelassen, destilliert, vom Destillat die ersten 25 ccm verworfen, von den nächsten 100 ccm 50 mit 1 ccm mit reinem Dimethylanilin versetzt und in einem gut verschlossenen Fläschchen 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, nach Zusatz von 4—5 Tropfen einer sehr verd. Phenolphtaleïnlsg. mit Sodalsg. genau neutralisiert, Bimssteinstückchen eingethan und 30 ccm abdestilliert. Zum Rückstand giebt man 25 ccm W. und 1 ccm Essigs. und beobachtet die Färbung mit PbO_2. Von einer Alkoholprobe werden 100 ccm destilliert u. die ersten 10 ccm des Destillats genommen. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 183—84. 15/6.) WOY.

L. de Koningh, *Zur Milchanalyse.* Untersuchung von saurer Milch. Um die D. s. gewordener Milch feststellen zu können, hat WEIBULL (Chem.-Ztg. **17**. 1670; C. **94**. I. 116 u. Milch-Ztg. **23**. 246; C. **94**. II. 119) empfohlen, eine bestimmte Menge NH_3 bekannter D. zuzusetzen. Die D. der ursprünglichen Milch läſst sich alsdann aus der gefundenen D. berechnen. Diese Methode ist genau, aber umständlich und macht die Fettbestimmung nach LEFFMANN-BEAM unsicher. Vf. giebt auf 95 ccm oder ein Vielfaches davon s. Milch 5 ccm einer genau auf D. 1,030 gestellter Sodalsg. u. bestimmt nun die D. des Gemisches. Liegt die gefundene D. dicht bei 30°, so kann diese Zahl sofort genommen werden, bei gröſserer Abweichung zieht man von der gefundenen D. 1,5 ab und teilt den Rest durch 0,95. Reichen 5 ccm Sodalsg. nicht zur Herstellung einer gleichmäſsigen Milchlsg., so nimmt man 10 oder 15 ccm Sodalsg. In diesen Fällen zieht man 3°, bezw. 4,5° ab und teilt durch 0,90 oder 0,85. Bei dieser Methode zeigte sich ferner eine konstante Erniedrigung der D. um 0,8°, vielleicht durch Ausscheidung von Phosphaten, weshalb Vf. diese Menge als Konstante addiert. — Auffindung von Rohrzucker. Zusatz von Zuckerwasser kann intelligenten Fälschern leicht zu Täuschungen über die Beschaffenheit schlechter Milch helfen. COTTON hat (Rev. intern. falsific. **10**. 186; C. **98**. I. 130) ein Verf. angegeben, um mit Ammonmolybdat Rohrzucker schnell nachzuweisen. Vf. bestätigt die Brauchbarkeit des Verf. Er verwendet jedoch 2 ccm einer gesättigten Molybdatlsg., 8 ccm verd. HCl (1 : 8) und stellt 5 Minuten in W. von 80° C. ein. Rohrzucker bedingt deutlich Bläuung. — Nachweis von Borsäure. Das Abdampfen und Veraschen einer gröſseren Menge Milch ist eine unangenehme Operation, die Vf. dadurch sehr erleichtert, daſs er 100 ccm Milch in einem geräumigen Becherglase schnell aufkocht, und 8 ccm verd. Salpeters. (1 : 50), bei Magermilch 6 ccm zusetzt. Die erkaltete Milch wird filtriert, das Filtrat, welches nicht klar zu sein braucht, nach Zusatz von 0,125 g Soda in einer Platinschale eingedampft und verascht. Die wasserl. Asche wird in der üblichen Weise auf Bors. geprüft. Durch Zusatz einer gesättigten Lsg. von $CaCl_2$ und etwas NH_3 kann man die Aschenlsg. fast völlig frei von Phosphaten erhalten. (The Analyst **24**. 142—46. Juni [12/4.].) WOY.

H. Droop Richmond und **F. R. O'Shaughnessy**, *Eine mögliche Fehlerquelle bei der abgeänderten Leffmann-Beam'schen Methode der Fettbestimmung in Milch.* LEFFMANN und BEAM haben Amylalkohol und HCl empfohlen, GERBER hat an Stelle der HCl Schwefels. eingeführt. Vff. haben nun beobachtet, daſs beim Zusammenbringen von Schwefels. und Amylalkohol unter Umständen durch die Rk. beider Reagenzien aufeinander eine Erhöhung des Resultates verursacht werden kann. Läſst man die Reagenzien sich so folgen: Amylalkohol, Schwefels., Milch, so wurden bei 14° C. statt 3,63% Fett 3,76%, bei 29° C. aber 4,11% Fett gefunden. Lieſs man

Schwefels. und Amylalkohol etwa 14 Stdn. aufeinander einwirken, verdünnte dann mit W. auf 30 ccm, so schied sich eine Schicht ab, die bei Verwendung von 10 ccm S. und 1 ccm A. bei 14° 0,295 ccm, bei 37° 0,590 ccm betrug, bei Verwendung von 15 ccm S. und 1,5 ccm A. aber 0,424 und 0,800 ccm. Die Schicht bei 14° war fast klar, die bei 37° tief dunkel gefärbt. Es empfiehlt sich, erst Schwefels., dann die Milch und erst zuletzt den Amylalkohol zu geben. (The Analyst **24**. 146—48. Juni. [1/3.].) WOY.

A. Gregor, *Über die quantitative Bestimmung der reduzierenden Substanzen im Harne nach dem Verfahren von Zdenek Peska.* Vf. zeigt, daſs die Methode von PESKA (Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie **34**. 165) zur Bestimmung des Traubenzuckers auch im Harne anwendbar ist, welcher vorher zu verdünnen ist. Mit Hilfe dieser Methode ergiebt sich für die Reduktionsfähigkeit des normalen Harnes ein zwischen 0,0825 und 0,347 schwankender Prozentgehalt. Sie ist in jeder auf eine Mahlzeit folgenden Periode erhöht, stärker nach dem Genusse von Amylaceen als nach Fleischkost. In der Nacht ist die Reduktionsfähigkeit konstant und bleibt auf ungefähr demselben Werte, wie im Hungerzustande (0,0850°/$_0$) u. bei reiner Fleischkost. Ein übergroſser Genuſs von Kohlehydraten steigerte die Reduktionsfähigkeit nicht. Eine Reduktionsverminderung wurde durch angestrengte Muskelarbeit bewirkt, eine Reduktionserhöhung durch den Genuſs von A. (Centralblatt f. die Krankheiten d. Harn- u. Sexualorgane **10**. 240—61. 20/5. Sep. v. Vf. Innsbruck. Lab. f. angew. med. Chemie v. LÖBISCH.) SIEGFRIED.

E. Emmet Reid, *Die Wertbestimmung des Saccharins.* Die vom Vf. gegebene Methode beruht darauf, daſs beim Kochen mit verd. SS. Saccharin erst zu o-Sulfaminbenzoës. u. dann zu dem sauren Ammoniumsalz der o-Sulfobenzoës. hydrolysiert wird, während p-Sulfaminbenzoës. nicht angegriffen wird. Man kann daher aus der Menge des entstehenden Ammoniaks die Menge des hydrolysierten Sulfimids berechnen. Bei der Titration entspricht 1 ccm Normals. 26 mg Sulfimid. Vf. wendet zu jeder Best. 650 mg, d. h. 26·25 mg an, so daſs die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter S. mit 4 multipliziert den Prozentgehalt an Saccharin angiebt. Man erhitzt 0,650 g Saccharin mit 10 ccm 71 °/$_0$iger Schwefels. 3 Stunden im lebhaft siedenden Wasserbad, verd. u. destilliert mit 15 g Ätznatron in ein Gefäſs mit Normals., deren Überschuſs zurücktitriert wird. Man kann die Hydrolyse noch vorteilhafter mit 50 ccm verd. Salzs. (120 ccm konz. S. zu 1 l verd.) durch zweistündiges Kochen bewirken u. dann auf 10 ccm eindampfen. (Amer. Chem. J. **21**. 461—71. Juni. Chem. Lab. Johns Hopkins Univ.) POSNER.

H. M. Gordin u. **A. B. Prescott**, *Ergänzende Notiz über die Bestimmung des Opiums.* Die Vff. haben vor einiger Zeit (Pharm. Arch. **1**. 121; C. **98**. II. 512) eine Methode zur Bestimmung des Opiums mitgeteilt, die sie jetzt etwas modifizieren. Man wägt 3 g Opium ab und verreibt dasselbe mit einigen Kubikzentimetern einer Mischung von 5 ccm starkem Ammoniak, 5 ccm A, 10 ccm Chlf. u. 20 ccm Ä. und läſst es, bedeckt von dieser Mischung, 5—6 Stunden stehen. Dann wird mit etwa 10 g Kochsalz gemischt u. die Fl. durch einen Luftstrom unter Umrühren verdunstet, der Rückstand im Exsikkator völlig getrocknet u. mit Bzl. extrahiert, um Narkotin, Thebaïn u. andere Alkaloide zu entfernen. Dann extrahiert man mit einem Gemisch von A. und Chlf., verdunstet das Lösungsmittel, nimmt mit 50 ccm $^1/_{20}$ Normalschwefels. auf, verd. zu 90 ccm u. titriert 75 ccm der filtrierten Fl., welche 2,5 ccm Opium entsprechen, unter Benutzung von Methylorangepapier. Die Anzahl der vom Morphin gebundenen Kubikzentimeter $^1/_{10}$ Normalschwefels. multipliziert mit 0,568 giebt den Prozentgehalt des Opiums an Morphin. (Pharm. Rev. **17**. 244—49. Juni. [12/5.] Michigan.) POSNER.

Technische Chemie.

A. Ganswindt, *Zur Benzinersatz-Frage.* Angesichts der grofsen Verwendung des Benzins in der Technik und der zahlreichen, durch dessen Feuer- u. Explosionsgefährlichkeit, sowie der Entzündlichkeit durch elektrische Funken hervorgerufenen Unglücksfälle ist die Frage des Ersatzes von Benzin durch einen gleich wirksamen, aber nicht gefährlichen Körper von gröfster wirtschaftlicher Bedeutung. In Betracht kommen CCl_4, sowie andere Chlorierungsprodd. Namentlich sollte das Acetylen beachtet werden, das unter Umständen billige u. gut brauchbare Chlorprodd. liefern könnte. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 537—40. 6/6.) Woy.

Peter S. Gilchrist, *Die Darstellung von Schwefelsäure in den Vereinigten Staaten mit besonderer Berücksichtigung der Röhrentürme.* Es werden Zahlen über die Produktion von Schwefels. aus Schwefel und aus Pyrit in den Vereinigten Staaten mitgeteilt. Näher beschrieben u. durch eine Zeichnung erläutert wird der mechanische Röstofen von Herreshoff, in dem die Erze durch eine pflugartige, rotierende Vorrichtung aufgerührt und von den höheren Etagen allmählich auf die niedrigeren gebracht werden. Zur Ersparung von Kammerraum werden Röhrentürme angewandt. Bleiröhren, die an der Oberfläche gerippt sind u. ovalen oder dreieckigen Querschnitt haben, liegen mit horizontaler Axe in Bleitürmen, so dafs die Gase und Nebel sich an den welligen Oberflächen der Röhren brechen, während die Überhitzung des Systems durch die lebhafte Rk. dadurch vermieden wird, dafs die atmosphärische Luft durch die Röhren hindurchstreicht. Die Rinnen in der äufseren Röhrenwand dienen zur Vergröfserung der wirksamen Oberfläche und zum Aufnehmen u. Verteilen der herabrieselnden S. Es werden genaue Beschreibungen und Zeichnungen der Anlage gegeben. Der Salpeterverbrauch ist 3,5—4%, der Sauerstoffgehalt der ausziehenden Luft ist 3—4%. Der für die Tonne Schwefel nötige Kammerraum wurde nach Einschaltung von Röhrentürmen sehr erheblich verkleinert. Statt wie früher für jedes täglich verbrannte Pfund Schwefel 20 Kubikfufs Raum zu rechnen, wurden nur etwa 11 Kubikfufs gebraucht. Die Kammern können nach Ansicht des Vf.'s nicht ganz entbehrt werden, weil nur in ihnen sich die fl. S. völlig aus der Nebelform niederschlagen kann, in dem die heftige in den Türmen erfolgende Rk. in den Kammern etwas zu Ruhe kommt. Die Türme werden zusammen mit kleinen Kammern benutzt. (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 459—66. 31/5. [2/4.*] New-York Section.) Bodländer.

Georg Barth, *Die Zersetzung von Cement unter dem Einflufs von Bakterien.* Die von Stutzer und Hartleb (Z. f. angew. Ch. **1899**. 402; C. **99**. I. 1249) mitgeteilte Zersetzung von Cement kann innerhalb verhältnismäfsig kurzer Zeit erfolgen, so bei einem Wasserreservoir einer städtischen Wasserversorgung in 3 Jahren. Die schlammige Abscheidung des Cementverputzes bestand aus 33,21% SiO_2, 21,84% Al_2O_3, 10,95% Fe_2O_3, 24,93% CaO, 9,36% MgO. Der zum Verputz verwendete Portlandcement bestand aus 20% SiO_2, 7,5% Al_2O_3, 3,5% Fe_2O_3, 63% CaO, 2% MgO. Der darunter liegende Beton war bedeutend durchlässig. Das W. des Reservoirs enthielt nicht abnorm hohe Mengen freier CO_2. Der mit einem kieselsäurereicheren Cement erneuerte Verputz scheint besser zu halten. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 489. 23/5. [April.] München.) Woy.

F. Osmond, *Über die Wirkung tiefer Temperaturen auf gewisse Stahlsorten.* Vf. hat die Einw. flüssiger Luft auf Stahlsorten insbesondere auf die magnetische Umwandlung derselben studiert. Es ergiebt sich aus diesen Verss., dafs bei progressivem Zusatz von Ni, Mn oder C (zusammen oder einzeln) die Umwandlungspunkte des Eisens progressiv erniedrigt werden. Bei Zusatz von Ni u. Mn findet die Erniedrigung bei langsamem und schnellem Abkühlen, beim C nur beim schnellen Abkühlen statt.

Bei passendem Zusatz der betreffenden Metalle erhält man Stahlsorten, welche überhaupt nicht umgewandelt werden. Das Eisen bewahrt dann bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe nichtmagnetische, dichtere Molekularform, welche es oberhalb 860° besitzt. Die Umwandlungen bleiben zum Teil wenigstens bei einer tieferen Temperatur möglich mit Auftreten des Magnetismus, Verminderung der Dichte u. Vermehrung der Härte. Die Erniedrigung der Punkte der allotropischen Umformung des Eisens scheint mit der Erniedrigung der Erstarrungspunkte von Lsgg. durch gel. Körper vergleichbar zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1395—98. [5/6.*].) Hesse.

James T. Conroy, *Der Raschen-Prozefs für die Darstellung von Cyanid.* Der Prozefs beruht auf der Überführung von Rhodaniden durch Oxydation des Schwefels mit Stickoxyden in Cyanide und Regenerierung des Stickoxyds durch Luftsauerstoff. Es ergab sich, dafs bei der Anwendung von Salpetersäure und anderen Stickstoffsauerstoffverbb. für die Oxydation meist das Sulfocyan $C_2N_2HS_3$ entsteht. Die einfache Rk.:

$$RCNS + 3O = RCN + SO_2$$

kann aber bewirkt werden, wenn man verdd. Lsgg. anwendet und die Rhodanidlsg. allmählich zu sd. verd. Salpeters. fliefsen läfst statt umgekehrt. Es entstehen dann 96—99% der theoretischen Menge Cyanwasserstoff. Dabeit ist es gleichgültig, ob man mit Alkali- oder Calciumrhodanid arbeitet; nur ist letzteres bei der technischen Ausführung wegen des Gipsnd. lästig. Die Zers. der durch Schwefels. angesäuerten Rhodanidlsg. erfolgt in einer Reihe hinter einander geschalteter irdener Gefäfse, deren Inhalt durch Wasserdampf erwärmt und gemischt wird. Die Rhodanidlsg. enthält 10 Pfund KCNS auf den Kubikfufs; man läfst sie gleichzeitig mit der Salpeterlsg. einfliefsen. Die Zers. erfolgt in dem ersten Gefäfs vollständig; in den hinteren Gefäfsen wird durch den Dampf der Cyanwasserstoff und das Stickoxyd ausgetrieben. Die Lsgg., die man abfliefsen läfst, enthalten kein Rhodanid u. weniger als 1% des entstandenen Cyanwasserstoffs. Die Gase aus den Entwicklern bestehen aus 1 Vol. HCN auf 2 Vol. NO und kleinen Mengen CO_2 und N_2O_3; sie gelangen zunächst in einen mit Kies gefüllten Turm, in dem sie durch wenig W. nur so weit gekühlt werden, dafs das Stickstofftrioxyd mit etwas W. sich kondensiert, ohne dafs Cyanwasserstoff absorbiert wird. Die hier gewonnene Fl. geht in die Zersetzungsgefäfse zurück. Aus dem Turm kommen die Gase in eine von aufsen mit W. gekühlte Rohrleitung, in der sich eine wss. Lsg. von Cyanwasserstoff niederschlägt. Es erwies sich nicht als zweckmäfsig diese Lsg. für die Darst. von Cyankalium direkt mit Ätzkali zu neutralisieren, vielmehr kommt die Fl. in neue Zersetzungsgefäfse, in denen aus ihr durch Dampf Cyanwasserstoff ausgetrieben wird, der nach der Kühlung der Hauptmenge der Gase beigemischt wird. Die nicht kondensierten Gase bestehen aus Stickoxyd u. Cyanwasserstoff; sie werden in gufseiserne, mit einem Wassermantel gekühlte Gefäfse geleitet, in denen sich Kalilauge von 75° Tw. befindet. Man mufs die Absorption so leiten, dafs immer ein kleiner Überschufs von Alkali vorhanden bleibt, weil sonst beim Eindampfen unter starker Zers. braune M. erhalten werden. Das Stickoxyd wird von der Kalilauge nicht absorbiert. Es wird in höhere Stickoxyde verwandelt, indem man es zusammen mit einem Überschufs von Luft durch Steintürme leitet, die mit Kiesel gefüllt sind u. mit W. berieselt werden. Die dabei erhaltene Fl. geht in die Zersetzungsgefäfse. Man mufs einen Überschufs von Luft anwenden, um eine Überhitzung durch die Reaktionswärme zu vermeiden.

Beim Eindampfen der alkalischen Cyanidlsg. im grofsen Mafsstabe tritt eine äufserst starke Zerstörung des Cyanids unter Entw. von NH_3 auf, die weit gröfser ist als bei einem Laboratoriumsversuch. Dies rührt von der B. überhitzten Wasserdampfes im Innern der grofsen Flüssigkeitsmenge her. Man beseitigt diesen Übelstand und erhält tadellos weifses Cyanid durch Eindampfen in Vakuum. — Das Arbeiten

mit den grofsen Mengen giftiger Gase hat bisher noch zu keinem Vergiftungsfall geführt. Man sichert sich durch gute Dichtungen u. namentlich dadurch, dafs man im ganzen System mit Hilfe eines KÖRTING'schen Gebläses einen Minderdruck aufrecht erhält. Sollte Cyanwasserstoff irgendwo austreten, so würde seine Ggw. sofort durch das Auge erkannt werden, da es immer mit Stickoxyd gemischt ist. Ein Unglücksfall ist nur einmal durch eine Explosion des Stickoxyds eingetreten. Es scheint, dafs dieses endotherme Gas eine explosionsartige Zers. erlitten hat, die ähnlich wie in den von BERTHELOT untersuchten Fällen induziert war durch eine explosive Mischung von Cyanverbb. u. Nitraten, die sich in kleiner Menge gebildet hatte und beim Stellen eines Hahnes explodiert war. Der Gefahr läfst sich durch andere Gestaltung des Hahnes vorbeugen. — Das von RASCHEN angegebene Verf. (vergl. BROCK, HETHERINGTON, HURSER u. RASEHEN, EP. 21451, 1893; C. **95**. I. 671) wird von der United Alkaly Company ausgeführt. (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 432—37. 31/5. [26/4.*] Liverpool.) BODLÄNDER.

R. Kayser, *Über Steinkohlenbenzin als weiteres allgemeines Denaturierungsmittel für Branntwein.* Seitens des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland wird die Zulassung von Benzol als Denaturierungsmittel erstrebt, wie es in der Schweiz schon als solches verwendet wird. Vf. schlägt zu dem gleichen Zwecke das Steinkohlenbenzin vor, von dem 5 Volumprozente zur völligen, bleibenden Denaturierung des Branntweins genügen, ohne dafs dieser Zusatz irgendwie bei dessen Verwendung zur Erzeugung von Glühlicht stört. (Z. öffent. Ch. **5**. 186—88. 30/5. [22/4.] Nürnberg) WOY.

Harold Gripper, *Über die Veränderung von Rüböl bei längerem Stehen.* THOMSON und BALLANTYNE haben (J. Soc. Chem. Ind. **11**. 506) gefunden, dafs in geblasenen Rübölen Viskosität, D., Gehalt an niederen Fettss. und Verseifungszahl mit der Intensität der Behandlung steigen, ohne dafs aber freie Fettss. auftraten, während die Jodzahl abnahm. Vf. beobachtete das Gleiche an Rübölen, die in Flaschen 4—10 Jahre gestanden hatten. Eine direkte Beziehung zwischen der Gröfse der Veränderung u. der Länge der Zeit ist nicht erkennbar. Ist die Luft ganz abgesperrt, so sind die Veränderungen nur ganz unbedeutend. (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 342—43. 29/4. [7/4.] Manchester.) WOY.

L. Archbutt, *Notiz über Maisöl.* Vf. hat bei Unters. eines Maisöls gefunden D. 0,9243, absolute Viskosität 0,789, Maumenéprobe 81,6° b. 15,5°, Verseifungszahl 189,7, Jodzahl 122,7, Unverseifbares 1,69%, freie SS. 2,4% als Öls. Diese Daten stimmen also mit den üblichen Angaben überein, das Öl war frei von Cotton- und Sesamöl. Kalte Salpeters., D. 1,375, färbt beim Schütteln hellrot. Vf. entscheidet die Frage, ob Maisöl zu den trocknenden oder nicht trocknenden Ölen zu rechnen ist. In sehr dünner Schicht, 0,1 g auf eine Glasfläche von 49 qcm aufgebracht, ist Maisöl nach 15 Stdn. trocken, wenn auch noch ein wenig klebend, nach 18 Stdn. ist es völlig trocken. Es steht also zwischen Leinöl u. Cottonöl, als ein halb-trocknendes Öl ist es für Schmierzwecke nicht verwendbar. Auf Baumwolle oxydiert und erhitzt es sich nicht so stark wie Cottonöl, ist aber immer noch hinsichtlich einer Selbstentzündung gefährlich. Ein selbst extrahiertes Maisöl hatte D. 0,9224 und trocknete in 23 Stunden. (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 346—47. 29/4. [22/2.] Nottingham.) WOY.

Walther Lippert, *Über die Sauerstoffaufnahme trocknender Öle in Gegenwart von Mineralölen.* Aus früheren Verss. des Vf.'s (Z. f. angew. Ch. **98**. 431; C. **98**. I. 1248) geht hervor, dafs gröfste Gewichtszunahme u. schnellstes Trocknen bei Firnissen diametral zu einander stehen, was durch WEGER (Z. f. angew. Ch. **98**. 507 u. 614; C. **98**. II. 150; und Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **5**. 213. 236; C. **99**. I. 73. 310) bestätigt worden ist. Nach dessen Verss. kann die Sauerstoffzahl oder das Gewichts-

maximum bei dem Tafelverf. nicht mehr allein ausschlaggebend sein, da auch Harzöle u. Kolophonium eine Gewichtszunahme zeigen, die für erstere die von Firnissen sogar übertreffen kann. Dagegen leistet das Verf. bei gleichzeitiger Beachtung der der Zeit gute Dienste.

Weiterhin werden die Veröffentlichungen von Kissling (Z. f. angew. Ch. **98.** 1016; C. **99.** I. 301) kritisiert u. für nichts beweisend erklärt, weil sie sich nur auf der vergleichsweisen Unters. eines einzigen Firnisses aufbauen. Vf. hat ebenfalls Trockenverss. mit Firnissen nach Zusatz verschiedener Arten Mineralöle ausgeführt. Mit wachsendem Zusatze wurde stets auch das Gewichtsmaximum der Leinöle und Firnisse bei dem Tafelverf. gedrückt, nicht aber in allen Fällen auch die Trockendauer, die sogar teilweise eine Beschleunigung erfuhr. Es zeigte sich, daſs schon kurz nach dem Aufstreichen oder während des Verss. mit dem Beginn der Sauerstoffaufnahme die Mineralöle nach der Oberfläche abgeschieden werden, bei starken Zusätzen sich sogar in Form von Tröpfchen ablagern. Dieses Verhalten kann für die Analyse vielleicht von Bedeutung werden.

Bei dem Tafelverf. haben sich Aluminiumplatten nicht bewährt, da sie bei der notwendigen Reinigung mit NaOH zu stark angegriffen u. uneben werden. Dagegen sind dünne Glasplatten mit einer von 0,2 mm Randstärke, also der Dünne von Deckgläschen, vorzüglich brauchbar. (Z. f. angew. Ch. **99.** 513—15 u. 540—43. 30/5. u. 6/6. [April]. Lab. der Lackfabrik F. A. Lippert, Halle a./S.) Woy.

Eug. Charabot u. **March**, *Einwirkung von Silbernitrat auf die Fettsäuren des Baumwollensamenöls.* Die Verss. der Vff. haben das Resultat ergeben, daſs die durch Verseifen von Baumwollensamenöl und Fällen mit Mineralss. gewonnenen Fettss. schwefelhaltige Substanzen enthalten. Behandelt man diese SS. mit $AgNO_3$, so entsteht ein brauner Nd., welcher neben Schwefelsilber das braune Ag-Salz einer Fetts. enthält, die bei 52° schmilzt. — Olivenöl, welches eine analoge schwefelhaltige Substanz enthält, (vgl. Dupont und Charabot, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15.** 341; C. **96.** I. 1030) kann ebenfalls einen schwarzen Nd. von Schwefelsilber geben. Man muſs also diese Rk. beim Nachweis von Baumwollensamenöl im Olivenöl mit Vorsicht benutzen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21.** 552—54. 5/6. Sorbonne. Fakultät d. Wiss.) Hesse.

F. J. R. Carulla, *Über das Verhalten der Borsäure in Seifen.* Man hat geglaubt, durch Zugabe von Bors. zu Seifen neben Beseitigung der Alkalität eine antiseptische Wirkung zu erreichen. Dies ist nicht der Fall, da sich die Bors. unter Freimachung von Fettss., die alsdann der Seife den Charakter einer stark überfetteten Seife verleihen, zu Borax umsetzt, aber nicht frei bestehen bleibt. Ein Zusatz von Bors. hat somit nur den Zweck, freie Alkalität zu verhindern. (J. Soc. Chem. Ind. **18.** 347—48. 29/4. [29/3.]. Nottingham.) Woy.

Arthur Binz, *Über Indigoküpen.* In einer früheren Untersuchung (Z. f. Elektrochemie **5.** 5. 103; C. **98.** II. 834) hat Vf. für den Übergang von Indigblau in Indigweiſs eine neue Theorie aufgestellt. Er entwickelt nun für denselben Vorgang die Ansicht, daſs nascierender Wasserstoff zwar in der Wärme auf Indigotin einwirke, in der Kälte aber fast gar nicht, hier also auch die B. von Indigweiſs nicht veranlasse, dagegen sei bei der Reduktion des Indigotins durch Zink und Alkali das Zink das unmittelbar, auch ohne Wärmezufuhr wirkende Agens. Die Art u. Weise der Zinkeinw. bleibt noch unaufgeklärt, weil von einer Sauerstoffentziehung nicht die Rede sein kann. Vielleicht bildet sich als primäres Prod. Indigweiſszink. (Vortrag, gehalten auf der Naturf.-Vers. zu Düsseldorf. Verh. d. Vers. Deutsch. Ntf. u. Ärzte **1898.** II. 86.) Posner.

A. Binz und **F. Rung**, *Über die Zinkstaubküpe.* Trotz der groſsen Verbreitung der Zinkstaubküpe sind die zum Ansatz der Küpe günstigsten Mengenverhältnisse

noch nicht genau ermittelt; die Angaben der Praxis schwanken auf 10 Tle. Indigo von 2,5—10 Tle. Zink, 5—50 Tle. Kalk und 8 Stdn. bis 5 Tage Einwirkungsdauer. Nach den praktischen Erfahrungen ist die Überführung des Indigos in wasserl. Indigweißcalcium keine quantitative, die Verluste werden teils auf Überreduktion, teils auf B. eines basischen unl. Salzes zurückgeführt.

Zur Aufklärung dieser Verhältnisse haben die Vff. Verss. mit einer Zinkstaub-Ätznatronküpe und „Indigo von B. A. S. F. 20 % Teig" bei Zimmertemperatur gemacht. Sie finden, daß mit ungefähr gleichen Teilen aller Reagenzien ca. 96 % Ausbeute erreicht werden, wenn die Küpe 48 Stdn. steht, mit längerer Zeit wächst die Ausbeute noch etwas, ohne je 100 % zu erreichen. Bei der Konzentration der Farbstoffküpe (etwa $^1/_{10}$ der Stammküpe) sind die Ausbeuten erheblich niedriger, erst bei einem fünffachen Zusatz von Zink oder Alkali ergiebt sich 90 % Ausbeute. Gleichzeitige Erhöhung beider Zusätze nützt hierüber hinaus nichts.

Neu ist die Beobachtung, daß fein verteilter Indigo in reinem W. dauernd suspendiert bleibt, bei Zusatz von wenigen Tropfen Alkali aber quantitativ zu Boden sinkt (vergl. BODLÄNDER, Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1893**. 267; C. **93**. II. 905). Dadurch kommt der Farbstoff mit dem am Boden liegenden Zink in Berührung. Es scheint, daß diese innige Berührung von Indigo und Zink nötig ist, u. sich letzteres vielleicht unmittelbar anlagert. Denn von Zinkstaub und Lauge wird bei Abwesenheit von Indigo ganz erheblich weniger Wasserstoff entwickelt, als bei gleichen Mengen dem reduzierten Indigo äquivalent ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit in der Zinkstaubküpe erscheint hiernach nicht als Funktion der Wasserstoffentw., wenn auch immerhin von der Menge des Zinkstaubes und der Stärke der Lauge abhängig. In Einklang damit steht, daß Natriumamalgam, ebenso elektrolytisch entwickelter Wasserstoff in der Kälte nur träge auf Indigo einwirken.

Wurde die Natronlauge durch eine äquivalente Menge CaO ersetzt, so ging in allen Fällen die Ausbeute zurück; sie betrug höchstens 91 %. Sie sinkt bei erhöhter Kalkzugabe noch weiter, bei einer Versuchsanordnung um 34 %. Durch vermehrte Zinkstaubgabe kann die Wirkung des Kalkes bis zu einem gewissen Grade ausgeglichen werden. Die B. eines unl. Indigoweißcalciumsalzes war nicht zu konstatieren. Es scheint somit der Kalk nur mechanisch die innige Berührung von Farbstoff und Zinkstaub zu erschweren und dadurch die Reduktion zu hindern. Die Gelbfärbung des Kalkes, die früher mit einer Farbstofffällung in Zusammenhang gebracht wurde, ist eine rein optische Erscheinung, auch andere weiße Gegenstände, wie Porzellanscherben, erscheinen in der Küpenlsg. gelb.

Die Frage, ob in der Küpe eine Überreduktion eintritt, wurde an synthetischem Indigo der Höchster Farbwerke geprüft. Versucht man, die Reduktion durch Erwärmen zu unterstützen, so nimmt die Ausbeute stetig ab. Die Überreduktion ließ sich auch durch Titration der oxydierten und nach der Titration angesäuerten Küpe mit Chamäleon nachweisen, ohne daß aber die Titration einen Anhalt für die Menge des zerstörten Indigweiß giebt. Durch Zinnoxydulnatriumlsg. wurde dagegen selbst in der Wärme eine Überreduktion nicht verursacht, ebensowenig durch Hydrosulfitlsg., so daß sie dem Zinkstaub allein eigen zu sein scheint. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 489—94 u. 515—20. 23/5. u. 30/5. Bonn. Chem. Inst. der Univ. und SIEGFELD bei ROLFFS u. Co.) WOY.

J. Großmann, *Natriumhydrosulfit und sein Gebrauch beim Indigofärben.* In der Debatte zu des Vf.'s Vortrag (J. Soc. Chem. Ind. **17**. 1109; C. **99**. I. 507) hebt DIVERS hervor, daß der Vf. die Versuche von BERNTHSEN und die von ihm für die Formel $Na_2S_2O_4$ des Natriumhydrosulfits angeführten Gründe nicht genügend gewürdigt habe. Die Angabe von GROSSMANN, daß eine Lsg. des Hydrosulfits für ihre Oxydation zu Sulfit auf 2 Mol. Natriumhydroxyd, die für die Neutralisation ver-

braucht werden, ein Atom Sauerstoff brauche, ist kein Beweis für die SCHÜTZENBERGER'sche Formel, da nach jeder Formel, sich das gleiche Verhältnis ergeben müsse. BERNTHSEN's Formel:

$$3Zn + 5Na_2S_2O_5 = (ZnO \cdot 2ZnSO_3 \cdot Na_2SO_3) + Na_2SO_3 + 3Na_2S_2O_4$$

ist in allen Einzelheiten verifiziert worden. DIVERS rät dazu, den Namen Hydrosulfit endgültig durch die Bezeichnung Hyposulfit zu ersetzen. — GROSSMANN führt zu Gunsten der SCHÜTZENBERGER'schen Formel hauptsächlich an, daſs sie ihn zu seinen Versuchen, die von Erfolg begleitet gewesen seien, angeregt habe. (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 451—53. 31/5. [5/5.*]. Manchester Section.) BODLÄNDER.

J. Groſsmann, *Eine neue Reihe von Hydrosulfiten und deren Anwendung beim Färben der Wolle mit Indigo.* Der Vf. glaubt, daſs das Reduktionsprod. der schwefligen S. nicht die ihm von BERNTHSEN gegebene Formel $H_2S_2O_4$, sondern H_2SO_2 besitze u. demgemäſs der schwefligen S. analog sei. Daraus schlieſst er, daſs die S. neutrale unl. und saure Salze mit den Endalkalien geben müsse. Um diese Vermutung, die den Angaben von BERNTHSEN widerspricht, zu prüfen, versetzte der Vf. die sorgfältig neutralisierten Lsgg. mit $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $ZnCl_2$ u. $Pb(NO_3)_2$. Das Filtrat der Ndd. enthielt bei Anwendung von $Pb(NO_3)_2$ kein Hydrosulfit mehr, bei Anwendungen der Chloride von Ba, Sr, Ca und Zn nur 3,6, 4,0, 8,0 und 34,0% der angewandten Menge. Wurde aber eine nicht neutralisierte Lsg. mit den Chloriden von Ca, Sr, Ba und Zn versetzt, so war der Gehalt des Filtrats an Hydrosulfit noch 95, 66, 54 und 76% des ursprünglichen. Die von BERNTHSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 439) untersuchte Lsg. wurde von ihm zuerst durch Chlorbarium und darauf durch A. gefällt. Sie muſs also sauer gewesen sein, da sonst durch $BaCl_2$ neben den Sulfaten auch das Hydrosulfit gefällt worden wäre. Da in der Lsg. ein saures Salz vorhanden war, u. der durch A. entstandene Nd. auf 1 Atom Schwefel 1 Atom Natrium enthielt, muſs das Salz die SCHÜTZENBERGER'sche Formel $NaHSO_2$ besitzen.

Durch Behandlung mit Ätzbaryt u. Ätzkalk wird das saure Hydrosulfit in neutrales Hydrosulfit verwandelt, während gleichzeitig vorhandenes Sulfit gefällt wird:

$$NaHSO_2 + Na_2SO_3 + Ba(OH)_2 = Na_2SO_2 + BaSO_3 + NaOH + H_2O.$$

Das neutrale Natriumhydrosulfit, Na_2SO_2, wird durch Kalkmilch nicht verändert; durch Ätzbaryt aber wird der unl. Nd. $BaSO_2$ gefällt. Stellt man Calciumhydrosulfit direkt aus neutralem Calciumsulfit durch successive Einw. von Zink und schwefliger S. her, so erhält man das saure, in W. l. Calciumhydrosulfit. Fügt man Kalkmilch zur Lsg., so fällt neben dem Zinkhydroxyd das gesamte Hydrosulfit als neutrales Salz. — Die Anwendung von Calciumhydrosulfit an Stelle der gewöhnlichen Hydrosulfitküpe bietet den Vorteil, daſs die Lsg., ohne Zers. zu erleiden, aufbewahrt und transportiert werden kann. Das Calciumsalz kann leicht in ein Alkalisalz verwandelt werden. Da aber das Calciumsalz ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel für Indigo ist und kein Ätzkali enthält, ist es den Alkalihydrosulfiten vorzuziehen, die Wolle wegen des Alkaligehaltes angreifen und auch bei der Baumwollfärbung dadurch unbequem werden, daſs sie die Hände der Arbeiter ätzen. Auch kann das Calciumhydrosulfit ohne Zers. lange Zeit erhitzt werden. (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 453—55. 31/5. [5/5.*] Manchester Section.) BODLÄNDER.

R. Suais, *Fortschritte in der Industrie der Farbstoffe im Jahre 1898.* I. Triphenylmethanderivate. II. Thiazine und Osazine. Vf. erläutert die auf diesem Gebiete im Jahre 1898 genommenen Patente und ausgeführten wissenschaftlichen Arbeiten. (Mon. scient. [4] **13**. 396—405.) MUHLERT.

Ch. Gassmann u. **R. Bernard**, *Beziehungen zwischen der Konstitution der Farbstoffe und ihren Färbeigenschaften.* Paranitrodiazobenzol giebt bekanntlich mit

β-Naphtol ein Rot. Tritt in dasselbe in Orthostellung zur Diazogruppe ein CH_3 (Metanitroorthodiazotoluol), so geht die Nüance nach Gelb hinüber, eine OCH_3-Gruppe an derselben Stelle (Metanitroorthodiazoanisol) zieht dagegen die Nüance nach Blau hinüber. Umgekehrt zieht OCH_3 nach Gelb und CH_3 nach Blau, wenn sie in das Metanitranilin in Orthostellung zur Diazogruppe treten. Dasselbe findet sich bei den Farbstoffen, welche durch Einw. dieser Diazoverbb. auf α-Oxynaphtoësäure bilden. Diese Erscheinungen zeigen eine gewisse Analogie mit den von LIEBMANN (Chem.-Ztg. **1898**. 39; C. **99**. I. 456) bei Amidophenol, m-Aminobenzoësäure u. p-Amidosalicyls. beobachteten. (Mon. scient. [4] **13**. I. 406—8. Juni.) MUHLERT.

Ferd. Fischer, *Über Lagerungsverluste und Selbstentzündung von Steinkohlen.* Vf. kritisiert die bisher zur Entscheidung der Frage angestellten Verss., referiert eingehend die Schlufsfolgerungen von C. RICHTERS (DINGL. Pol. J. **190**. 398; **193**. 51. 315; **195**. 450; **196**. 317), sowie Gutachten von LIEBIG u. einer englischen Kommission aus dem Jahre 1877 u. zitiert die Vorsichtsmafsregeln, welche bei Verladung von Kohle in Schiffen angeraten worden sind. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 564—69. 13/6.) WOY.

Eugen Oehler, *Beiträge zur Chemie des Braunkohlenteers.* Aus dem durch Behandlung roher Mineralöle mit Natronlauge erhaltenen Kreosotnatron wird durch Wasserzusatz eine in NaOH nicht wieder l. Ölschicht abgeschieden. Dieses von KREY „neutrales Kreosot“ genannte Öl wurde durch Schütteln mit starker Schwefels. von den ungesättigten, etwa die Hälfte ausmachenden Bestandteilen befreit. Der Rest war beständig gegen Permanganat, hatte einen petroleumartigen Geruch, D. 0,900. Bis 200° gingen 18%, bis 250° 48%, bis 300° 75% über. Aus ihm wurden isoliert Toluol, Metaxylol, Normalnonan, D^{11}. 0,731, Kp. 148—151°, Normaldekan, D^{11}. 0,740, Kp. 158—161°, Naphtalin, Paraffin, F. 39,5°. Ebenso wurde das neutrale Kreosot des dunklen Paraffinöls und des Gasöls untersucht und in ihnen noch ein Undekan gefunden. Es zeigt sich somit, dafs die neutralen Kreosote nicht anders zusammengesetzt sind, als die Ausgangsmaterialien, und dafs NaOH von 40° Bé. nicht nur die phenolartigen Körper, sondern auch eine kleine Menge der Mineralöle selbst aufnimmt, letzteres konnte durch einen Vers. mit Solaröl direkt bewiesen werden.

Ferner wurde die Reinigung der Braunkohlenteeröle mit Schwefels. studiert. Es gelang, in dem abgeschiedenen Basengemisch Anilin nachzuweisen, welches als Phenylazo-β-naphtol charakterisiert wurde. Ebenso konnte mit dieser Rk. Anilin im Kresotöl des Handels nachgewiesen werden. Im Braunkohlenteer sind bisher als krystallisierende aromatische Verbb. Naphtalin, Chrysen, Picen und von BURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 1207) ein KW-stoff, $C_{18}H_{12}$, aufgefunden worden. Durch Behandlung mit Pikrins. lassen sich jedoch aus den Fraktionen 200—450° aromatische KW-stoffe isolieren, die ölig bleiben. Nur aus der Fraktion um 300° wurde durch Pikrins. ein KW-stoff, $C_{16}H_{18}$, isoliert, F. 117°, Kp. 300—303°, von schwach naphtalinartigem Geruch, der bei Wasserbadtemperatur langsam in glänzenden Nadeln sublimiert, auf sd. W. nicht schmilzt, sondern mit den Wasserdämpfen sublimiert, in den üblichen Lösungsmitteln ll. ist, aus A. u. Eg. in langen bündelförmigen Nadeln von seidenartigem Glanz ohne Fluorescenz erhalten wird. Der KW-stoff ist vollständig gesättigt und beständig gegen Permanganat. Sein Pikrat entsteht beim Vermischen alkohol. Lsgg., aus A. in roten Nadeln, F. 154°. Der Dinitrokörper krystallisiert aus Eg., ein Bromderivat aus Bzl. in glänzenden Nadeln. Er kommt im Gelböl, Rotöl, Fettöl und Paraffinöl des Handels vor und dürfte auch im Steinkohlenteer enthalten sein. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 561—63. 13/6. Chem. Lab. der Sächs.-Thüring. A.-G. für Braunkohlenverwertung.) WOY.

Rudolf Jahoda, *Zusammensetzung der Flugasche in Wassergasanlagen.* Die Analyse einer derartigen, aus übereinander geschichteten, dünnen Blättern bestehenden Flugasche, die sich in der Wassergasanlage „System STRACHE“ des allgemeinen

Krankenhauses in Wien an der Innenseite der Generatorthür vorfand, ergab folgendes Resultat:

SiO_2	CaO	Na_2O	H_3PO_4	Fe_2O_3	MgO	S als Sulfid
51,5%	2,8%	9,1%	geringe Menge	8,7%	3,4%	2,2%

H_2SO_4	Al_2O_3	K_2O	CO_2 u. H_2O	Mn
Spuren	8,3%	2,0%	10,0%	Spuren.

Vf. nimmt an, daſs die Flugasche einer Verflüchtigung der Metalle selbst ihre Entstehung verdankt, und daſs nicht etwa fein verteilte Oxyde von dem Gasstrom mitgerissen werden. Die vorhandenen Carbonate u. Sulfate sind natürlich erst durch sekundäre Rkk. entstanden. (J. f. Gasbel. **42**. 377—78. 3/6. Wien.) Düsterbehn.

G. Hanekop, *Zur Calciumcarbidfabrikation.* 1. Elektrisches Leitungsvermögen des geschmolzenen Calciumcarbides. Vf. hat den elektrischen Widerstand des geschmolzenen Carbides etwa 430—630 mal so groſs, wie den des Quecksilbers gefunden, demnach das Leitungsvermögen = $^1/_{430}$ bis $^1/_{630}$. Der gröſste Widerstand zeigte sich im Boden der Carbidblöcke, da sich hier stets eine mehr oder weniger abgekühlte, nicht mehr flüssige, sondern nur noch weiche Schicht vorfindet.

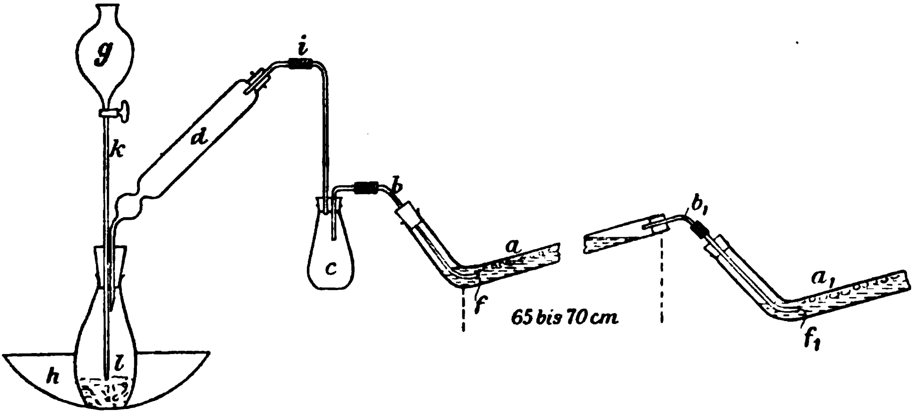


Fig. 16.

— 2. Verwendung von Holzkohle zur Calciumcarbidfabrikation. Die vielfach verbreitete Annahme, Holzkohle eigene sich nicht zur Calciumcarbidfabrikation, ist völlig irrig. Holzkohle ist dem Koks vorzuziehen und liefert bei sehr guter Ausbeute ein sehr reines Acetylen. Für 1000 kg Carbid werden 780 kg Holzkohle der A.-G. für Trebertrocknung in Kassel verbraucht und mit Leichtigkeit für die Pferdekraft und 24 Stdn. 4—4,3 kg Calciumcarbid, bei sorgfältiger Arbeit 4,5 bis 4,7 kg erhalten. — 3. Analytisches. Zur *Bestimmung der Verunreinigungen des Acetylengases* benutzt Vf. nach der Methode von Lunge u. Cedercreutz (Z. f. angew. Ch. **1897**. 251; C. **97**. II. 1059) unterchlorigs. Natron. Der App. ist jedoch in der aus Fig. 16 ersichtlichen Weise angeordnet. In *g* sind 150 ccm W., in *l*, das gut gekühlt wird, 50—55 g Carbid, *d* ist ein Chlorcalciumrohr. Die Natriumhypochloritlsg. befindet sich in *a* und a_1, *c* soll ein Zurücksteigen der Lsg. verhindern, *k* muſs etwa 30 cm lang sein. Die Röhrchen *b* und b_1 sind bei *f* bis auf 1,5 mm verengt. Mit der Bestimmung der Verunreinigungen kann man die der Ausbeute verbinden aus dem Gewichtsverlust des mit *d* gewogenen App. 1 l Acetylen wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,161 g. Man läſst in der Minute 5—6 Tropfen W. einflieſsen. Das sich zuweilen im Carbid befindliche *Ferrosilicium* ist ll. in einem Gemisch von

Schwefel- und Flufss., fast unl. in HCl, HNO_3 u. H_2SO_4. Das *Siliciumcarbid*, das ebenfalls im Calciumcarbid vorkommt, wird leicht durch Schmelzen mit Soda und Natriumsuperoxyd aufgeschlossen. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 592—95. 20/6. Elektrochem. Fabrik zu Neheim a. d. Ruhr.) Woy.

H. Le Chatelier, *Über die Anwendung des Kaliumchlorats bei Explosivstoffen mit Ammoniumnitrat.* Durch Zusatz von Kaliumchlorat zu den Ammoniumnitratsprengstoffen scheint die Wirkung derselben verbessert zu werden. Doch hat die Empfindlichkeit des $KClO_3$ dazu geführt, den Gebrauch desselben wieder aufzugeben. In Ggw. von Ammoniumnitrat könnte auch die B. des noch gefährlicheren Ammoniumchlorats befürchtet werden. In Wirklichkeit zeigen aber Kaliumchlorat und Ammoniumnitrat alle Erscheinungen des Isomorphismus. Durch Krystallisation einer Lsg. der beiden Salze erhält man stets ein isomorphes Gemenge von Kaliumchlorat u. Ammoniumnitrat, wie Vf. eingehender unter genauer Bestimmung der Bedingungen darlegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1394—95. [5/6.*].) Hesse.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Fette u. Öle. **Gustav Gartzke**, London, *Schmiermittel.* Im allgemeinen werden als Bindemittel für Schmiermittel Graphit, Glimmer und ähnliche weiche Materialien verwendet. Diese Schmiermittel haben jedoch bald keinen Wert mehr, da sie durch Temperatureinww. die nötige Konsistenz verlieren, u. die beigemengten Körper durch den Druck zerrieben werden, so dafs das Schmiermittel breiig wird. Bei der vorliegenden Erfindung wird nun Eisenglanz mit Mineralöl, vegetabilischem oder tierischem Fett gemischt; das neue Schmiermittel hat den Vorzug, dafs der Eisenglimmer nicht zerrieben werden kann und infolge der Beweglichkeit und Verschiebbarkeit eine gleichmäfsige Schmierschicht gebildet wird. (Patentbl. **20**. 355. DRP. 102459. 30/4. 98.)

Otto Hering, Berlin, *Verfahren zur Darstellung basischer Öle.* Den Gegenstand vorliegender Erfindung bildet die Herstellung eines stets wirksamen Rostschutzmittels durch Auflösung solcher Substanzen in Öl, die demselben ausgesprochene basische, säureabstumpfende Eigenschaften verleihen. Zu diesem Zwecke werden Mineralöle oder fette Öle mit Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt, oder es werden in ihnen organische Basen aufgelöst. Für die Praxis empfiehlt sich eine Kombination der beiden Methoden dahin, dafs die Öle mit organischen Basen versetzt und dann noch mit Ammoniakgas bis zur Sättigung behandelt werden. Der Vorzug des neuen Rostschutzmittels besteht darin, dafs es keinerlei Feuchtigkeit enthält und aufserdem aus solchen Substanzen zusammengesetzt ist, die im stande sind, bereits vorhandene Ursachen zur Rostbildung zu beseitigen. (Patentbl. **20**. 355. DRP. 102533. 4/2. 98.)

Nahrungsmittel. **Carl Julius Max Müller**, Schandau a. Elbe, *Doppelt durchbohrter, mit einem Filter und zwei Ventilen versehener Stopfen für Sterilisierzwecke.* (Patentbl. **20**. 362. DRP. 101833. 29/1. 98.)

Otto Schmidt, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Kunstbutter unter Zusatz von Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren.* Vor oder bei der Fabrikation der Kunstbutter werden dem Rohmaterial oder dem fertigen Produkt Glyceride der flüchtigen Fettss. beigemischt, um die Kunstbutter in ihrem Geruch und Geschmack der Naturbutter ähnlich zu machen. (Patentbl. **20**. 383. DRP. 102539. 22/4. 98.)

Max Delavigne, Carl Helmerich u. **Andreas Klüglein**, Sefslach, Oberfranken, *Verfahren zur Konservierung von Eiern mittels bewegten Wassers.* Die zu konservierenden Eier werden in ein in bewegtem W. befindliches eisernes Rad gelegt, welches durch das W. in Drehung versetzt wird. (Patentbl. **20**. 400. DRP. 102676. 15/12. 97.)

Schlufs der Redaktion: den 3. Juli 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 4. 26. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Spring, *Über die Diffusion des Lichtes durch Lösungen.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 233—46. — C. **99**. I. 1267.) ROTH.

Max Roloff, *Der Einflufs des Lichtes auf allotrope Umwandlungen.* (A. Phot. 1. 77—89. — C. **98**. II. 321.) BÖTTGER.

Meyer Wilderman, *Die Schnelligkeit der Reaktion vor vollkommenem Gleichgewicht.* Es werden untersucht die Erstarrung überkühlter Fll. und Lsgg., die Abscheidung von fester Substanz aus reiner fl. Substanz und aus Lsgg. (Eis aus W. u. Salzlsgg.), die Abscheidung gel. Substanz aus übersättigten Lsgg. etc. Vf. findet, dafs folgende Gleichung für alle diese Vorgänge gilt:

$$\frac{dt}{dz} = c(t_0 - t)(t - t_{0v} + k).$$

Es ist t Temperatur des Gleichgewichts, t_{0v} Temperatur, bei der die Rk. beginnt, k eine Instabilitätskonstante. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 175. 24/6.) POSNER.

A. Ladenburg und **C. Krügel**, *Über die Messung tiefer Temperaturen.* Vff. haben zur Temperaturmessung ein Thermoelement (WROBLEWSKI) verwendet; es aber geaicht durch Bestimmung dreier Punkte, die mit dem Wasserstoffthermometer gemessen wurden (Kp. der flüssigen Luft —187°; Kp. des Äthylens —102,65°; Sublimationspunkt von fester Kohlens. und A. —78,6°) und Berechnung der zwischenliegenden Temperaturen durch eine Gleichung dritten Grades. Die Fehler betragen dann nur etwa 1—2°. Das Instrument mufs vor jeder Versuchsreihe neu eingestellt werden. Es wurden neu bestimmt folgende Kpp. und FF.:

	Kp. Grade	F. Grade		Kp. Grade	F. Grade
Sauerstoff	—181,4	—	Trimethylen$_{749}$	ca. —35	—126
Stickstoff	—142,4	—150,0	Acetylen	— 83,8	—
Ammoniak	—	— 77,05	Toluol	+110	— 94,2
Methan$_{749}$	—152,5	—	Äthylbenzol	+135—136	— 94,2
Äthan$_{749}$	— 85,4	—171,4	Mesitylen	+164	— 59,6
Äthylen$_{758,9}$	—102,65	—	Cymol	—	— 75,1
Propylen$_{749}$	— 50,2	bleibt fl.	Chlormethyl	—	—103
		in fl. Luft	Bromäthyl	—	—116
Methylalkohol	—	— 94,9	Glykol	—	— 17,4
Äthylalkohol	—	—112,3	Methylacetat	+32—33	—101,2
Äther	—	—112,6	Essigester	—	— 83,8
Aldehyd	—	—120,7	Äthylamin	+19—20	— 85,2
Aceton	—	— 94,9			

Methan wird nach DUMAS (aus Natriumacetat und Baryt) immer wasserstoffhaltig gewonnen, rein aus $Zn(CH_3)_2$ durch A. oder W. *Mesitylen* und *Alkohol* erstarren in flüssiger Luft zu zähflüssigen Massen, die erst bei höherer Temperatur

krystallinisch werden. *Äther, Aldehyd* u. *Aceton* werden gleich krystallinisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1818—22. 26/6. [15/6.].) RASSOW.

Sydney Young, *Die thermischen Eigenschaften des Isopentans. Isopentan* ist sehr zur Ermittelung der Beziehung zwischen Temperatur, Druck und Vol. in einem grofsen Temperaturintervall, namentlich auch in der Nähe des kritischen Punktes geeignet, da es äufserst beständig und leicht zu reinigen ist. Kp_{760}. des sorgfältig gereinigten Prod. ist 27,95°, D^0. ist 0,63925, $D^{14,4}$. 0,62514, die kritische Temperatur ist 187,8°, der kritische Druck 25 030 mm. Es wurden ferner bestimmt die Dampfdrucke bei niedrigen und bei hohen Temperaturen, die Volume von 1 g Fl. und Dampf, die orthobarischen Volume von 1 g Fl. und von 1 g Dampf, die Volume von 1 g Fl. u. ungesättigten Dampfes. Das kritische Vol. von 1 g ist 4,266 ccm, das kritische Molekularvolum 306,5 ccm. Die Mittelwerte aus den Volumen von Fl. u. von gesättigten Dampf stimmen in grofsem Intervall sehr gut mit den nach der Formel:

$$D = 0,3197 - 0,000\,454\,t$$

berechneten Werten überein, so dafs die Extrapolation auf das kritische Volum von 187,4° auf 187,8° wohl berechtigt ist. Bei konstantem Volum ergiebt sich als Umformung der Gleichung von VAN DER WAALS die Formel $p = bT - a$. Es müfste demnach $\frac{dp}{dT} = b$ konstant sein. Die Werte von b sind zwar sehr angenähert, aber doch nicht ganz konstant. Ein regelmäfsiger Gang der Abweichungen ist nicht zu verkennen. Bei steigender Temperatur werden die Änderungen der Werte von $b = \frac{dp}{dT}$ immer kleiner, so dafs bei höheren Temperaturen als 30° $\frac{dp}{dT}$ praktisch konstant ist.

Es wurden die Verhältnisse absol. Kp. durch absol. kritische Temperatur, Molekularvolum der Fl. durch kritisches Molekularvolum, Molekularvolum des gesättigten Dampfes durch kritisches Molekularvolum, wirkliche Dichte des gesättigten Dampfes durch theoretische Dichte bei korrespondierenden Drucken (Druck durch kritischen Druck) für Benzol und Isopentan verglichen. Die Verhältniszahlen sind für beide Stoffe in weitem Druckintervall gleich. Das Verhältnis kritischer Druck durch theoretischen Druck ist für Isopentan 3,73, also nahezu ebenso grofs, wie beim Benzol, dessen Halogenderivaten, Äther, Kohlenstofftetrachlorid, Zinnchlorid u. Kohlendioxyd. Es kann daraus geschlossen werden, dafs die Moleküle des flüssigen Isopentans wie bei Gasen einfach sind. (Z. physik. Ch. **29**. 193—241. 27/6.) BODL.

R. Abegg u. **W. Seitz**, *Dielektrizitätskonstanten und Aggregatzustandsänderungen von Alkoholen bis zu tiefsten Temperaturen.* ABEGG hat früher gezeigt, dafs der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante D von Fll. sich durch die Gleichung ausdrücken läfst:

$$-\frac{dD}{dT} = \frac{1}{190}D$$

oder integriert

$$D = c\,e^{-\frac{T}{190}},$$

wo c eine Konstante ist, die für jede Fl. verschieden ist. Die Geltung dieser Formeln, insbesondere auch der Konstanten 190, die für alle Fll. gleiche Gröfse hat, ergab sich auch an neueren Verss. mit *Amylalkohol, Isobutylalkohol, Propylalkohol, Äthylalkohol, Methylalkohol* und *Nitrobenzol* bei Temperaturen bis herab zu —143°. Die Alkohole, aufser Methylalkohol, werden bei tiefer Temperatur erst zähflüssig, dann glasig. Es zeigte sich ein scharfer Sprung der Dielektrizitätskonstanten beim Übergang aus dem zähflüssigen in den glasigen Zustand, während der Übergang aus

dem glasigen in den krystallisierten Zustand durch keinen merklichen Sprung angezeigt wird. Eine theoretische Bedeutung kann der Formel noch nicht zugeschrieben werden. Die Zunahme der Dielektrizitätskonstanten bei Abnahme der Temperatur kann nicht auf Polymerisation beruhen, da sie auch bei dem nicht polymerisierten Nitrobenzol in derselben Gröfse vorhanden ist. (Z. physik. Ch. **29**. 242—48. Göttingen. Inst. f. physikalische Chemie.) BODLÄNDER.

Wilhelm Biltz, *Über das kryoskopische Verhalten der Alkohole.* Es sollte geprüft werden, ob sich in bezug auf die abnorme Gefrierpunktserniedrigung der Lsgg. von Alkoholen in Bzl. Unterschiede zwischen primären, sekundären und tertiären Alkoholen nachweisen liefsen. Besondere Verss. mit primären Alkoholen verschiedenen Molekulargewichts ergaben, dafs auch bei Alkoholen desselben Typus die Abnormität der Gefrierpunktserniedrigung nicht gleich grofs ist, sondern dafs die prozentischen Abweichungen der kryoskopisch gefundenen Molekulargewichte von den theoretischen mit zunehmender Konzentration um so rascher steigen, je niedriger das normale Molekulargewicht des A. ist. Am stärksten ist die Abnormität beim *Methylalkohol;* es folgen mit abnehmender Abnormität *Äthylalkohol, n-Propylalkohol, n-Butylalkohol, Isoamylalkohol, Citronellylalkohol, n-Heptylalkohol, n-Oktylalkohol, Zimmtalkohol* u. *Cetylalkohol.* Bei letzterem ist die Abnormität gering. Die Differenzen in den Kurven, die den Gang der Abnormität nach den Konzentrationen der Lsgg. ausdrücken, sind um so kleiner, je höher die theoretischen Molekulargewichte der Alkohole sind.

Es konnten demnach nur die Abnormitäten isomerer Alkohole direkt mit einander verglichen werden, wenn der Einflufs der Stellung der Hydroxylgruppen hervortreten sollte. Die Messungen wurden ausgeführt an *Isopropylalkohol, sekundärem Butylalkohol, Trimethylcarbinol, Dimethyläthylcarbinol, Methyldiäthylcarbinol, Allyldimethylcarbinol, Triäthylcarbinol, Allylmethyläthylcarbinol, Methylhexylcarbinol, Methyldipropylcarbinol, Propyldiäthylcarbinol, Allylmethylpropylcarbinol, Allyldiäthylcarbinol, Allylmethylnormalbutylcarbinol, Allylmethyltertiärbutylcarbinol, Äthyldipropylcarbinol, Allyldipropylcarbinol, Triphenylcarbinol.* Es ergab sich, dafs primäre Alkohole die stärksten ansteigenden kryoskopischen Molekülkurven liefern, sekundäre weniger, tertiäre noch weniger. Der Unterschied zeigt sich um so deutlicher, je höher das Molekulargewicht der Substanz ist; d. h., man findet in konz. Lsgg. um so höhere Molekulargewichte, „je exponierter die Hydroxylgruppe steht“. Analogien hierzu zeigen sich auch für die Associationsgrade der reinen Fll. nach RAMSAY u. SHIELDS und für die „Kovolume“ von J. TRAUBE. (Z. physik. Ch. **29**. 249—65. 27/6. Greifswald.) BODLÄNDER.

Berthelot, *Über einige Beziehungen zwischen den Lichtenergien und den chemischen Energien und über den Austausch zwischen Sauerstoff und den Halogenen.* (Ann. Chim. Phys. [7] **17**. 320—24. 3/7. — C. **99**. I. 6.) HESSE.

Anorganische Chemie.

W. H. Sodeau, *Über die Zersetzung der Chlorate, mit besonderer Beziehung auf die Chlor- und Sauerstoffentwickelung.* Manche Chlorate geben beim Erhitzen fast alles Chlor als solches ab, während andere dies nicht thun. Über die Chlorentw. bestehen bisher zwei Ansichten: 1. Dafs sich das Chlorat in Chlorid und Sauerstoff zers. und letzterer in statu nascendi auf das Chlorid einwirkt. — 2. Dafs sich das Chlorat in Oxyd, Sauerstoff und Chlor zers. und letzteres mehr oder weniger resorbiert wird. Nach Ansicht des Vf.'s existieren noch die Möglichkeiten 3., dafs beide Rkk. nebeneinander stattfinden, und 4., dafs Chlorid u. Oxyd einen Gleichgewichts-

zustand in der Einw. von Chlor und Sauerstoff darstellen. Nach den Experimenten des Vf.'s unter verschiedenem Druck gehen speziell bei der Zers. des Bariumchlorats zwei Zerss. neben einander her: a. Die exothermische in Chlorid und Sauerstoff und b. die endothermische in Oxyd, Chlor und Sauerstoff, während eine Rk. zwischen Chlorid und Sauerstoff nicht stattfindet. Je höher die Temperatur ist, um so mehr wird die endothermische Rk. begünstigt. Kaliumchlorat scheint sich dagegen nur in Chlorid und Sauerstoff zu zersetzen. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 157—58. 24/6.) Posner.

O. Boudouard, *Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Metalloxyden.* Die Forts. der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 98. 307. 822; C. **99**. I. 916. 962) bei 445° und 650° unternommenen Versuche bei einer Temperatur von 800° unter Anwendung eines Porzellanrohres an Stelle des Glasrohres ergab folgende Resultate:

	Kobaltoxyd		Nickeloxyd		Eisenoxyd	
Zeit	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO
8 Min.	4,4	95,6	3,0	97,0	3,2	96,8
30 „	5,5	94,5	4,8	95,2	—	—
45 „	5,6	94,4	—	—	—	—
2 Stdn. 15 Min. .	7,0	93,0	6,3	93,7	—	—
4 „	6,5	93,5	6,7	93,3	—	—

Hieraus folgt, dafs die Zers. des CO also eine Funktion der Zeit ist. Die Menge der CO_2 wächst in regelmäfsiger Weise. Die Rk. ist begrenzt, wenn das Gemenge 7% CO_2 und 93% CO enthält. Die Schnelligkeit der Rk. ist bei 800° gröfser, als bei 650°. Während man bei 650° 6 Stdn. lang erhitzen mufs, um die Grenze zu erreichen, genügt bei 800° ein zweistünd. Erhitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1522—23. [19/6.*] Collège de France. Lab. v. Chatelier.) Hesse.

O. Boudouard, *Über die Zersetzung der Kohlensäure in Gegenwart von Kohlenstoff.* Die Fortsetzung der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 824; C. **99**. I. 962) mitgeteilten Unterss. bei einer Temperatur von 800° ergab das Resultat, dafs der Verlauf der Rk. derselbe ist, nur die Schnelligkeit ist eine andere. Die Zers. der CO_2 ist keine totale. Die Grenze ist bei 800°, ebenso wie bei 650° dann erreicht, wenn der bei der Zers. des CO gefundene Prozentsatz (93% CO und 7% CO_2) erreicht ist. — Bei 925° bleibt in dem Gasgemisch nur noch ein Gehalt von 4% CO_2 zurück. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1524—25. [19/6.*] Collège de France. Lab. v. Chatelier.) Hesse.

de Forcrand, *Bemerkungen über die Oxyde des Natriums und die chemische Funktion des Wassers, verglichen mit der des Schwefelwasserstoffs.* Aus seinen früher Seite 173) mitgeteilten Bestimmungen zieht Vf. eine Reihe von Schlufsfolgerungen. Von diesen seien insbesondere folgende Gleichungen erwähnt:

H_2O (fest) + Na (fest) = H (Gas) + NaOH (fest) . . . . +31,19 Cal.
NaOH (fest) + Na (fest) = H (Gas) + Na_2O (fest) . . . . —11,685 „
H_2S (fest) + Na (fest) = H (Gas) + NaSH (fest) . . . . +44,45 „
NaSH (fest) + Na (fest) = H (Gas) + Na_2S (fest) . . . . +31,80 „

Vf. folgert aus diesen Daten des weiteren, dafs *Schwefelwasserstoff* sich thermochemisch genau wie ein Diphenol verhält, und dafs die Formel desselben $S{<}^{H}_{H}$ geschrieben werden mufs, um die beiden gleichen Funktionen der H-Atome auszudrücken. Das *Wasser* dagegen hat eine unsymmetrische Konstitution, es verhält sich

thermochemisch wie ein A., die Formel des W. ist daher H—OH und nicht $O<^{H}_{H}$. Bezüglich der weiteren Ausführungen des Vf.'s sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1519—22. [19/6.*].) Hesse.

D. Gernez, *Untersuchungen über die Dämpfe, welche die beiden Arten des Merkurijodids bilden.* Vf. hat die Verdampfung der beiden Quecksilberjodide bei verschiedenen Temperaturen studiert. *Gelbes Merkurijodid* wurde im Vakuum auf 135°, 143° und 170° erhitzt und die Dämpfe auf einem Kondensator von 15° C. kondensiert. Es bildete sich auf demselben eine gleichförmige Schicht von gelben Krystallen. Hieraus folgt, dafs die von den gelben Krystallen bei verschiedenen Temperaturen ausgehenden Dämpfe stets wieder orthorhombische, gelbe Krystalle bilden. — *Rotes Merkurijodid* wurde auf 116,5° erhitzt u. auf einem durch W. von 80° C. erwärmten Kondensator verdichtet. Es bildete sich eine Schicht von orthorhombischen, gelben Krystallen. Beim Erwärmen des Kondensators auf 55° und bei 14° entstanden dieselben gelben Krystalle. Die quadratischen roten Krystalle bilden also bei 116,5° ausschliefslich Dämpfe, aus welchen orthorhombische, gelbe Krystalle entstehen. Dieselben Resultate wurden beim Erhitzen der roten Krystalle auf 110°, 100°, 80°, 54° und 25° und bei Änderung der Temperatur des Kondensators auf —24° erhalten. Die bei allen Temperaturen (angefangen von 116,5°, der Umwandlungstemperatur, bis auf 25°) vom roten Merkurijodid ausgehenden Dämpfe bilden also ausschliefslich gelbe Krystalle. Reibt man aber den Kondensator vor Beginn des Vers. zur Hälfte mit roten und zur Hälfte mit gelben Krystallen, und nimmt man einen der obigen Verss. bei irgend einer Temperatur vor, so erscheinen auf der einen Hälfte des Kondensators rote, auf der anderen Hälfte gelbe Krystalle. Das Resultat ist das gleiche, welche Form des Merkurijodids auch erhitzt wird. Es ergiebt sich daraus also das Resultat, dafs die Dämpfe des Merkurijodids diejenigen Krystalle bilden, welche sie antreffen. Es sind hier also dieselben Verhältnisse vorhanden, wie beim überschmolzenen Schwefel oder bei den übersättigten Lsgg. von Natriumchlorat, aus welchen man nach Wunsch Rechts- oder Links-Krystalle erhalten kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1516—19. [19/6.*].) Hesse.

Organische Chemie.

A. Ladenburg, *Erkennung von Racemkörpern.* Vf. ist darauf aufmerksam gemacht worden, dafs die Methode zur Unterscheidung *racemischer Körper* von Gemischen enantiomorpher durch Bestimmung der Veränderung der Löslichkeit auf Zusatz eines der beiden enantiomorphen Komponenten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 864; C. **99**. I. 1064) dann nicht zutrifft, wenn die Löslichkeit der racemischen Verb. durch den Zusatz eine Verminderung erfährt, die zufällig durch die Menge des gel. Komponenten kompensiert wird. In solchen Fällen untersucht man die optischen Eigenschaften der Lsg.; ist sie aktiv, so liegt eine Racemverb. vor, bleibt sie inaktiv, so hat man Gemische enantiomorpher Verbb. gehabt. Z. B. wird *Traubensäure* in gesättigter wss. Lsg. auf Zusatz von etwas d-Weins. stark optisch aktiv, während das Natriumammoniumsalz auch auf Zusatz von d-Natriumammoniumsalz inaktiv bleibt. Die S. ist racemisch, das Salz ein Gemenge enantiomorpher Verbb. Ebenso erwies sich eine Mischung von *d* + *l-Limonen* als ein enantiomorphes Gemenge, während *i-Coniin* u. *i-Pipecolin* (in Natronlaugen-Lsg.) aktiv wurden, also Racemkörper sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1822—25. 26/6. [15/6.].) Rassow.

O. Mügge, A. Bömer u. E. Sommerfeldt, *Krystallographische Konstanten einiger chemischer Verbindungen. (Mit 7 Figuren.)* 1. *Traubensaures Barium*, $BaC_4H_4O_6 \cdot 5H_2O$. Monoklin, holoëdrisch, 3,3461 : 1 : 1,4435, ac = 87°54½′. Beobachtet:

{100}, {101}, {010}, {001}, {011}, {012}. Die vielfach büschelig verwachsenen Täfelchen spalten wenig vollkommen nach {001}. — 2. *Mesoweinsaures Calcium*, $CaC_4H_4O_6 + 3H_2O$. Vielleicht identisch mit dem von HINTZE (Z. Krystall. **9.** 553) als triklin bestimmten Salz. Monoklin-holoëdrische Krystalle von würfeligem Habitus. — 3. *Paraamidophenaceturšäure*. Monoklin, 0,668 : 1 : ?, ac = 61°14′. Spaltbarkeit anscheinend nach {001}. Schwacher Pleochroismus. Doppelbrechung stärker als beim Aragonit. — 4. *Benzoylphtalylhydroxylamin*, $C_{15}H_9NO_4$, monoklin, 0,5400 : 1 : 0,8136, ac = 84°35½′. Beobachtet: {001}, {110}, {010}, {011}, {120}. Täfelchen von rhombischem Habitus, möglicherweise hemiëdrisch. — 5. *Paratolhydroxamsäuremethylester*, $C_9H_{11}NO_2$, monoklin-holoëdrisch, 3,245 : 1 : 2,541, ac = 79°2′. Beobachtet: {100}, {001}, {$\bar{1}$01}, {110} {503}, {82$\bar{2}$}. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}. — 6. *Strontiumbitartrat*, $Sr(C_4H_5O_6)_2 \cdot 3H_2O$. Das monoklin-hemimorphe Salz wurde sehr stark pyroelektrisch bereits beim Erwärmen auf 7°. — 7. *Metahydrocumarsäure*, $C_9H_{10}O_3$. Monoklin von spitz rhomboëdrischem Habitus, ohne deutliche Spaltbarkeit, aber mit sehr starker Doppelbrechung. Vollständiges Axenverhältnis nicht bestimmbar. — 8. *Metahydrocumarin*, $C_9H_8O_2$. Monoklin-holoëdrisch, ? : 1 : 0,6456: Dicke Tafeln nach {010}, ohne deutliche Spaltbarkeit. Sehr starke Doppelbrechung. — 9. *Chlorkadmium*, $CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$. Leicht verwitternd, monoklin-holoëdrisch, 1,1722 : 1 : 1,1184, ac = 84°16′. Beobachtet: {001}, {111}, {$\bar{1}$11}, {010}. Dicke Tafeln oder kurze Pyramiden. (N. Jahrb. f. Mineral. **99.** II. 72—80.) HAZARD.

Berthelot, *Über die Synthese des Phenols aus Acetylen*. (Ann. Chim. Phys. [7] **17.** 289—97. 3/7. — C. **99.** I. 204.) HESSE.

Berthelot, *Beobachtungen über Acetylenhydrate*. (Ann. Chim. Phys. [7] **17.** 297 bis 302. 3/7. — C. **99.** I. 587.) HESSE.

Berthelot u. **Vieille**, *Über die Explosivität des mit inerten Gasen gemischten Acetylens*. (Ann. Chim. Phys. [7] **17.** 303—20. 3/7. — C. **99.** I. 1018.) HESSE.

Louis Henry, *Über die Derivate des Nitroäthanols*, $OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18.** 255—66. — C. **99.** I. 1154.) ROTH.

Berthelot, *Über die Synthese des Alkohols*. (Ann. Chim. Phys. [7] **17.** 324 bis 327. 3/7. — C. **99.** I. 1018.) HESSE.

Louis Henry, *Über die wechselnde Veränderlichkeit der Flüchtigkeit in der Reihe der normalen Säurechloride*, $C_nH_{2n+1}COCl$. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18.** 247 bis 254. — C. **99.** I. 968.) ROTH.

C. A. **Bischoff**, *Studien über Verkettungen. XXXVI. Natriummethylat und α-Bromfettsäureäthylester*. Bei der Einw. von Natriumalkoholaten auf *α-Bromfettsäureester*, $(C[a][b]Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$, sind folgende Rkk. möglich:

I. der normale Verlauf: $XONa + CabBr \cdot CO_2C_2H_5 = NaBr + XO \cdot Cab \cdot CO_2C_2H_5$;

II. durch verseifende Wirkung des XONa konnten entstehen a. $XO \cdot Cab \cdot CO_2Na$ u. b. $BrCab \cdot CO_2Na$;

III. wenn der Verkettung Schwierigkeiten entgegenstanden, Ausweichreaktionen: $XONa + BrC(CH_3)b \cdot CO_2C_2H_5 = NaBr + XOH + CH_2 : Cb \cdot CO_2C_2H_5$, und aus diesen ungesättigten Estern durch Addition zweier Mol.:

IV. $\begin{matrix} C_2H_5O \cdot CO \cdot C \cdot a—CH_2 \\ | \\ CH_2—C \cdot a—CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, oder noch höhere, nicht destillierbare Polymere.

Die Rkk. wurden verfolgt durch Bestimmung des umgesetzten Broms, des unangegriffenen Alkylates und durch Fraktionierung des „Rohesters," die zwar nicht zur quantitativen Trennung führen konnte, aber bei Konstruktion der Kurven durch

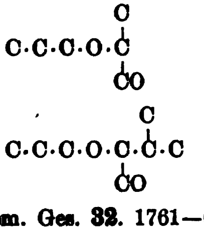
„Teilmaxima" das Eintreten von Ausweichrkk. anzeigte. Die Verss. wurden meist in sd. Lg. mit den trockenen Alkylaten ausgeführt; Veränderungen von Zeit und Temperatur gaben keine wesentlich charakteristischen Bilder.

Bei der Einw. von CH_3ONa auf 2 Mol. *α-Bromester* der *Propionsäure*, *Buttersäure*, *Isobuttersäure* u. *Isovaleriansäure* tritt die Verkettung (normale Rk.) hauptsächlich ein (F. 85—95°/$_0$); nur bei dem letzteren Ester scheint sie etwas behindert. Die Fraktionstabellen der Rohester (auch mit Monobromessigester hergestellt) weisen ausschließlich auf Gemische von unverändertem Bromester und von Methoxyester. Ungesättigte oder polymere Ester (III. u. IV.) waren nicht nachweisbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1748—55. 26/6. [5/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) RASSOW.

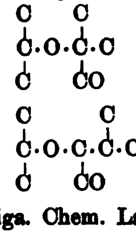
C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen. XXXVII. Natriumäthylat und Bromfettsäureester* (vgl. das vorstehende Ref.). In Lg.-Lsg. beim Kochen liefert Na-Äthylat mit *Bromfettsäureestern* fast dieselben Resultate wie Na-Methylat; die „normale" Rk. geht nicht ganz so weit (Bromaustritt 73—92°/$_0$). Auch in diesem Fall zeigte sich der *Bromisovaleriansäureester* als für die Verkettung weniger begünstigt. — In alkohol. Lsg. geht die Rk. noch weiter (94—95°/$_0$), dabei wurde erhalten aus *α-Brompropionsäureester* nur *Äthermilchsäureester*, aus *α-Brom-n-buttersäureester* nur *Äthoxybuttersäureester*, dagegen aus *α-Bromvaleriansäureester* neben *α-Äthoxyvaleriansäureester* (mit Erhöhung der Temperatur) zunehmende Mengen von *Dimethylakrylsäureester*, $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Ausweichrk. III.); der Äthoxyester geht bei häufigem Destillieren in den Dimethylacrylester über, dieser polymerisiert sich daher nicht. *α-Bromisobuttersäureester* liefert Öle, die bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck in *Polymethakrylsäureester* übergehen. Durch Verss. im Vakuum ergab sich, daſs primär das normale Prod. (*Äthoxyisobuttersäureester*) entsteht, dieses aber bei höherer Temperatur zerfällt zu *Methakrylsäureester*, $(CH_3)_2C(OC_2H_5)$. $CO_2C_2H_5 = C_2H_5 \cdot OH + CH_2 : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, welch' letzterer sich polymerisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1755—61. 26/6. [5/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) RASSOW.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettung. XXXVIII. Natriumpropylat, sowie -isopropylat und α-Bromfettsäureester* (s. die vorstehenden Reff.). Mit frisch bereitetem Natriumpropylat verläuft die Rk. in Lg.-Lsg. stürmischer, als bei den vorigen, die normale Umsetzung geht aber weniger weit (70—72°/$_0$). *Natriumisopropylat* läſst sich vom Krystallalkohol bei 200° nicht ohne Zers. befreien (es tritt wahrscheinlich Spaltung ein $[(CH_3)_2 : CHONa = CH_3 \cdot CH : CH_2 + HONa]$, es wurde daher in der Lg.-Lsg. selbst dargestellt; die Umsetzung mit *α-Brompropionsäure-*, *α-Bromisobuttersäure-* und *α-Bromisovaleriansäureester* bewegt sich innerhalb derselben Grenzen, wie bei dem n-Propylat, bei der Dest. der Öle zeigten aber die Prodd. des zweiten und weniger des dritten Esters beträchtliche B. von *polymerem Methakrylsäure-* und *Dimethakrylsäureester*, es wird also aus den Äthersäureestern Isopropylalkohol sehr leicht abgespalten, n-Propylalkohol nicht:

Günstig



Ungünstig

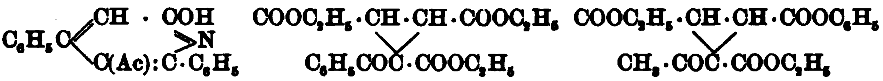


(Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1761—66. 26/6. [5/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechnik.) RASSOW.

Siegfried Ruhemann u. **A. V. Cunnington**, *Die Kondensation von Äthylsalzen der SS. aus der Acetylenreihe mit Ketoverbb.* Äthyl-p-nitrophenylpropiolat liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat und Acetessigester oder Benzoylessigester nitrosubstituierte Ringverbb., welche den α-Pyronderivaten entsprechen. Die Homologen des Acetessigesters liefern dagegen mit dem Propiolat nur untrennbare Gemische verschiedener Verbb. Die α-Pyronderivate, welche aus β-Diketonen erhalten werden, können ebenso wie die aus den β-Ketosäureestern entstehenden in Pyridinderivate übergeführt werden. Auf diese Weise entsteht aus Diphenylacetyl-α-pyron die Verb. I. vom F. 255° und als Zwischenprod. der Ester $COOC_2H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot C(COCH_3) : C(C_6H_5)(NH_2)$.

Es wurde ferner gefunden, dafs Äthylamin, ebenso wie Ammoniak, mit α-Pyronderivaten additive Verbb. mit zwei Molekülen Amin liefert. Das Verhalten des Acetylendicarbonsäureesters gegen Acetessigester und Benzoylessigester unterscheidet

I. II. III.



sich von dem des Phenylpropiolsäureesters. Es entstehen hier keine α-Pyronderivate, sondern wahrscheinlich Trimethylenderivate, z. B. ein gelbes, grün fluoreszierendes Öl vom Kp_{11}. 236—237° (II.) und ein farbloses Öl vom Kp_{18}. 186—187° (III.). (Proceedings Chem. Soc. **15**. 169—70. 24/6.) Posner.

J. Guinchard, *Über einige Derivate des Succinylobernsteinsäureesters* (vergl. Hantzsch u. seine Schüler, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1308. 2796 u. **21**. 1754). Die eigentümlichen Farbenänderungen bei Veränderung der äufseren Bedingungen von Chlor- und Bromderivaten des *Succinylobernsteinsäureesters* sollten auch bei Jod- u. Fluorderivaten studiert werden; die letzteren liefsen sich nicht gewinnen, ebensowenig die Cyanderivate; die ersteren zeigten den Farbenumschlag von weifs im festen Zustand (Hydrochinontypus), zu grün im geschm. oder gelösten (Chinontypus) noch stärker, als die Bromderivate. *Dijodhydrochinondicarbonsäureester*, $C_{12}H_{12}O_6J_2 = C_6(OH)_2J_2(CO_2C_2H_5)_2$. B. Aus der Dibromverb. durch KJ in (nicht absol.) A. beim Kochen. Weifse, sternförmig gruppierte Nadeln aus Bzl. F. 167°. Der Schmelzflufs und die Lsgg. in Bzl. u. Ä. sind intensiv grün: die Lsg. in A. ist bei niederer Temperatur farblos, färbt sich beim Erwärmen. Die S. selbst wurde nicht gewonnen, aber durch konz. HNO_3 in A. der *Dijodchinondicarbonsäureester*, $C_{12}H_{10}O_6J_2 = C_6O_2J_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Kleine, orangefarbene Nadeln. F. 231°. In A. und Ä. wl., in Bzl. ll. Liefert mit Piperidin den *Diperidochinondicarbonsäureester*, $C_{22}H_{30}O_6N_2 = C_6O_2(C_5H_{10}N)_2(CO_2C_2H_5)_2$. Dunkelviolette Krystalle. F. 148°. In A. und Bzl. ll., in W. wl. Giebt keine Salze mit SS.; mit NaOH entsteht Dioxychinondicarbonsäureester und Tetraoxyterephtalsäureester. — *Äthylanilidochinondicarbonsäureester*, $C_6O_2[(C_6H_5)(C_2H_5)N]_2(CO_2C_2H_5)_2$. B. Aus dem Dichlorchinonester durch Monoäthylanilin. Rotviolette Nadeln aus A. F. 182°. — *Dibromhydrochinondicarbonsäureester*; B. glatt aus dem Dihydroester durch konz. Salpeters. in A. F. 225—226°. — *Dibromhydrochinondicarbonsäureester* addiert 2 Mol. Zinkäthyl zu einer lockeren, gelben Verb., die mit W. den Ester regeneriert. Der Dichlorchinononester giebt damit ein Öl, dessen Unters. vorbehalten wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1742—44. 26/6. [31/5.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) Rassow.

A. Harden, *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Formaldehyd.* Lsgg. von Wasserstoffsuperoxyd und Formaldehyd reagieren nur zusammen, wenn ein starker Überschufs von Alkali zugesetzt wird, und zwar dann nach der Gleichung:

$$H_2O_2 + 2CH_2O + 2NaOH = 2HCOONa + H_2 + 2H_2O.$$

Diese Rk. findet nur vollständig statt, wenn ein Überschuſs von Formaldehyd zugegen ist, eignet sich daher nicht für die quantitative Bestimmung des Formaldehyds.

Eine ähnliche Rk. giebt Kupferoxydul und Soda mit Formaldehyd:

$$Cu_2O + 2NaOH + 2CH_2O = Cu_2 + H_2 + 2HCOONa + H_2O.$$

Setzt man Natron und Formaldehyd zu einer Lsg. von Kupfersulfat, so wird zunächst das Kuprihydroxyd zu Kuprooxyd reduziert, u. erst bei erhöhter Temperatur findet dann vorstehende Einw. des Kupferoxyduls statt. Wird dagegen zu einer sd. Kupfersulfatlsg. erst Natron und dann nach dem Erkalten Formaldehyd gegeben, so bildet sich nur Kupfermetall und doppelt soviel Wasserstoff wie nach obiger Gleichung. Mangandioxyd wird von Formaldehyd nicht, Quecksilber- und Wismutoxyd ohne Wasserstoffentw. reduziert. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 158—59. 24/6.) Posner.

E. Mascart und **H. Bénard**, *Über das optische Drehungsvermögen des Rohrzuckers.* (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1899**. 558—73. — C. **99**. I. 1201.) Abendt.

B. Sjollema, *Über ein Derivat des d-Glucosamins.* (Vorläufige Mitteilung.) Das von Lobry de Bruyn (Rec. trav. chim. Pays-Pas. **14**. 98; C. **95**. II. 288) beschriebene d-Glucosamin liefert beim mehrstündigen Kochen mit absolutem Methylalkohol und darauf folgendem Ausäthern einen hygroskopischen Nd., aus dem Vf. durch geeignete Behandlung mit Ä. und 80%ig. A. kleine Krystalle von der Zus., $C_{12}H_{26}O_{10}NH_2 + 2H_2O$, F. 132—134°, l. in W., wl. in k. A., gewann, $[\alpha]_D = -20{,}75°$. Wie d-Glucosamin, giebt auch die neue Base beim kurzen Erwärmen mit verdd. SS. ihren Gesamtstickstoff ab, und auch in wss. Lsg. zersetzt sie sich leicht in NH_3 u. wahrscheinlich d-Glucose; wenigstens zeigte sie nach dem Erhitzen mit $^1/_{10}$ N.-H_2SO_4 ein Drehungsvermögen, fast gleich dem der d-Glucose. Salze lieſsen sich bisher nicht darstellen, doch denkt Vf. seine Verss. fortzusetzen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 292—95. [März.] Agrikulturchem. Staatslab. Groningen.) Roth.

R. Jarry, *Untersuchungen über die Dissociation verschiedener Ammoniakverbindungen bei der Berührung mit Wasser.* Die Arbeit enthält eine ausführlichere Darlegung über einige bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 288. 963; C. **97**. I. 538. 1156; C. r. l'Acad. des sciences **126**. 1138; C. **98**. I. 1096) mitgeteilte Unterss. des Vf.'s. Neu ist die eingehende Beschreibung der angewendeten Apparate, sowie insbesondere die Beschreibung der Verss. über die Dissociationstension der verschiedenen Ammoniakverbb. Im Verlaufe dieser Arbeiten wurden vom Vf. folgende neue Ammoniakverbb. dargestellt: Zwei *Ammoniakverbindungen des Chlorsilbers* mit den Formeln $AgCl \cdot 3NH_3$ u. $AgCl \cdot {}^3/_2NH_3$, zwei *Ammoniakverbindungen des Bromsilbers*, $AgBr \cdot 3NH_3$ und $AgBr \cdot {}^3/_2NH_3$, und zwei *Ammoniakverbindungen des Jodsilbers*, $AgJ \cdot NH_3$ und $AgJ \cdot {}^1/_2NH_3$. — *Monomethylaminsilberhalogenverbindungen.* Vf. beschreibt die folgenden Verbb.: $AgCl \cdot NH_2 \cdot CH_3$, $AgBr \cdot NH_2 \cdot CH_3$, $AgJ \cdot NH_2 \cdot CH_3$ u. $AgJ \cdot {}^1/_2NH_2 \cdot CH_3$. Alle diese Verbb. sind im Vakuum und in Ggw. von W. dissociierbar. Das eingehende Studium der Dissociationstensionen ergab Veranlassung zur Aufstellung folgender Hypothese: „Die Verbb., welche die Halogensalze des Silbers mit Ammoniak oder Monomethylamin bilden, dissocieren sowohl im W., wie im Vakuum. Ihre B. oder Dissociation in der Fl. hört auf, wenn das W. bei dem der Dissociationstension im Vakuum gleichen Drucke gesättigt ist. (Ann. Chim. Phys. [7] **17**. 327—88. 3/7.) Hesse.

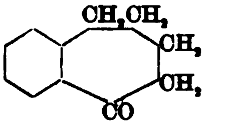
Henry E. Armstrong, *Eine Erklärung der Gesetze, welche die Substitution bei den Benzolverbindungen regeln. (Dritte Notiz.)* Vf. hat früher (J. Chem. Soc. London **51**. 258. 583; C. **87**. 335. 429. 462) zwei Mitteilungen über diesen Gegenstand gemacht und vervollständigt dieselben jetzt. Kurz zusammengefaſst ist der Inhalt folgender: In Verbb., welche gewöhnlich meta-di-Derivate liefern, ist der Rest (NO_2,

COOH etc.) nicht nur ohne ortho-para-Orientierungsvermögen, sondern übt auf diese Stellungen einen hindernden Einfluſs aus. Wenn daher zwei Elemente eines Substituenten mit den Stellungen 3 und 4 verbunden werden, findet eine Trennung von 4 leichter statt, als von 3, das Hauptprod. bilden daher die meta-Derivate. Wegen der zahlreichen Einzelheiten muſs auf das Original verwiesen werden. (Proceedings Chem. Soc. **15.** 176—78. 24/6.) Posner.

F. Stanley Kipping und **L. Hall**, *Synthese von Phenoketoheptamethylen.* Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf Phenylvaleriansäurechlorid findet folgende Umsetzung statt:

$$C_6H_5(CH_2)_4COCl = HCl + C_{11}H_{12}O.$$

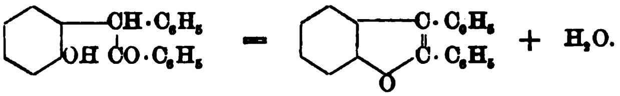
Das Prod. ist ein Keton und wahrscheinlich ein *Phenoketoheptamethylen* (oder *Phenoheptanon*) von nebenstehender Formel. Farblose Fl. von pfefferminzartigem Geruch. Flüchtig mit Wasserdampf und wl. in W. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{15}N_3O$. Glänzende Platten, F. ca. 219°. Giebt mit verdünnter Schwefelsäure das Keton zurück.



(Proceedings Chem. Soc. **15.** 173—74. 24/6.) Posner.

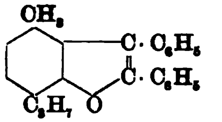
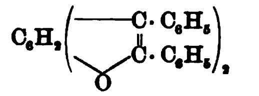
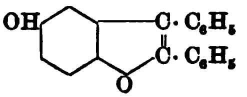
Francis R. Japp u. **Andrew N. Meldrum**, *Furfuranderivate von Benzoïn und Phenolen* Bei der Einw. rauch. konz. Schwefels. auf ein Gemisch von Benzoïn und Phenol entsteht, wie schon bekannt, p-Desylphenolsulfos., welche durch Hydrolyse mit starker Salzs. bei 150° *p-Desylphenol*, $OHC_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO(C_6H_5)$, bildet. Die Vff. finden jetzt, daſs sich letztere Verb. direkt und glatt bildet, wenn man das Gemisch von Benzoïn und Phenol mit 73%iger Schwefels. erhitzt.

Wenn die Desylgruppe in o-Stellung zum Phenolhydroxyl eingetreten war, so muſste durch weitere Wasserabspaltung ein Furfuranderivat entstehen:



Eine solche Rk. tritt bei Phenol u. Benzoïn nicht ein; es wird nur die p-Verb. gebildet. Aus Thymol und Benzoïn jedoch entsteht ein Gemisch von Desylthymol und Cymodiphenylfurfuran. Bei Resorcin und Hydrochinon können entweder ein oder zwei Furfuranringe gebildet werden. Beim Phloroglucin wurde nur das Trifurfuranprod. erhalten.

Es werden folgende Verbb. beschrieben. Aus Thymol u. Benzoïn: *Desylthymol*, $C_6H_5CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)$. Blättchen, F. 126°. *Acetylderivat.* Nadeln vom F. 110°. Die Stellung der Desylgruppe im Desylthymol ist unbestimmt, aber sicher nicht der Hydroxylgruppe benachbart. *Cymodiphenylfurfuran* (I.). Nadeln, F. 115—116°. — Aus Resorcin und Benzoïn: *m-Hydroxybenzodiphenylfurfuran*, $C_6H_3(OH) < \frac{C(C_6H_5) : C(C_6H_5)}{O}$. Glänzende Nadeln, F. 117,5°. *Acetylderivat.* Prismen, F. 117°. *m-Benzotetraphenyldifurfuran* (II.), Nadeln, F. 217—219°. Die Lsgg. zeigen violette Fluorescenz. Eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Stellungen

I.  II.  III. 

der Furfurangruppe war noch nicht möglich. — Aus Hydrochinon und Benzoïn: *p-Hydroxybenzodiphenylfurfuran* (III.), Nadeln, F. 158—160°. *Acetylderivat*, Blättchen

vom F. 137°. *p-Benzotetraphenyldifurfuran* (II.), Nadeln vom F. 278°. Die Lsgg. fluorescieren stark. — Aus Phloroglucin und Benzoïn: *Benzohexaphenyltrifurfuran*, $C_6\left(\begin{smallmatrix}CC_6H_5:CC_6H_5\\O\text{———}\end{smallmatrix}\right)_3$, Nadeln, F. 360°. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 167—68. 24/6.)

Posner.

Francis R. Japp und **Andrew N. Meldrum**, *Einwirkung von Benzoïn auf Phenylendiamin.* Beim Erhitzen von Benzoïn mit Anilin u. etwas Anilinchlorhydrat entsteht, wie bekannt, 2:3-Diphenylindol, indem sich zunächst Desylanilid, $C_6H_5CO\cdot CH(NHC_6H_5)C_6H_5$, bildet, welches dann W. abspaltet. Vff. untersuchen nun, ob aus Phenylendiaminen durch die gleiche Rk. die entsprechenden Benzodipyrrhole erhalten werden. Dies ist jedoch nur bei der m-Verb. der Fall.

Erhitzt man Benzoïn mit m-Phenylendiamin u. etwas Chlorhydrat des letzteren, so entsteht *m-Benzotetraphenyldipyrrhol*, $C_6H_2\left(\begin{smallmatrix}C(C_6H_5):C(C_6H_5)\\NH\text{———}\end{smallmatrix}\right)_2$, Nadeln vom F. 282°. Zwischen den beiden möglichen Konstitutionen konnte nicht entschieden werden. Aus p-Phenylendiamin entsteht: *Bidesyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH\cdot CHC_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$, hellgelbe, kleine Blättchen, F. 257°. *Diacetylderivat*, farbl. Nadeln, F. 279°. Beim Erhitzen beider Verbb. mit Chlorzink scheinen sich Dipyrrholderivate zu bilden, doch konnten dieselben nicht rein erhalten werden. o-Phenylendiamin liefert *Phenylbenzimidazol*, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}>CC_6H_5$, bei Verwendung des Chlorhydrats, u. *Diphenylchinoxalin*, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}N:NCC_6H_5\\N:NCC_6H_5\end{smallmatrix}$, bei Verwendung der freien Base, indem eine Oxydation stattfindet. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 169. 24/6.) Posner.

A. F. Holleman, *Über die Nitrierung der Benzoësäure und ihrer Methyl- und Äthylester.* Vf. exemplifiziert noch einmal das von ihm (Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**. 335; C. **99**. I. 259) angegebene Verf. zur Analyse der Säuregemische von o-, m- und p-Nitrobenzoësä. unter genauerer Angabe der Mengenverhältnisse u. der bei der Berechnung zu berücksichtigenden Korrektionen, für die Vf. tabellarisch die experimentell gefundenen Werte zusammenstellt. Auch beziehen sich die vom Vf. früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**. 247; C. **98**. II. 976) angegebenen Löslichkeitskonstanten nach genauer Prüfung des dabei benutzten Thermometers auf die Temperatur von 24,4° und nicht, wie dort angenommen, auf 25°. — Das seiner Bestimmungsmethode zu Grunde liegende Prinzip verallgemeinert Vf. folgendermaßen: Wenn man in einem Gemisch seine drei Bestandteile a, b und c bestimmen will, fügt man zu einem Teil der Lsg. einen Überschuſs von a + b u. behandelt bis zur Erschöpfung mit einem geeigneten Lösungsmittel. Sättigt man nun letzteres nur mit a + b, so erfährt man aus der Differenz der in beiden Fällen in Lsg. gegangenen Mengen den Gehalt an c, unter Berücksichtigung einer Korrektion, die sich experimentell ermitteln läſst. Zu einem zweiten Teil der Substanz fügt man b + c im Überschuſs, zu einem dritten a + c und bestimmt so in gleicher Weise a und b. Bei Säuren und Basen findet man durch einfaches Titrieren der betreffenden Lsgg., bei indifferenten Körpern durch Bestimmung irgend einer physikalischen Konstante, wie z. B. der D., die Art ihrer Zus.

Im weiteren beschreibt Vf. ausführlich das von ihm benutzte Nitrierungsverf. mittels einer nach den Angaben von Franchimont (Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**. 386; C. **98**. I. 373) gereinigten HNO_3, wobei fast jede B. von Nebenprodd. vermieden wurde. Die erhaltenen Nitroprodd. erwiesen sich frei von HNO_3, unveränderter Benzoësä. sowie von Dinitrobenzoësä.; zum Nachweis von Dinitrobenzoësä. 1,3,5 eignet sich die Trapezform ihrer Krystalle, die nach des Vf.'s Verss. noch höchst geringe Mengen dieser S. neben den dicken Nadeln der Mononitrosä. erkennen läſst. — Beim

Umkrystallisieren aus Ä. halten die Nitrobenzoësä. äufserst hartnäckig Ä. fest, wie andererseits leicht Analysenfehler durch, wenn auch geringe Unreinheiten des Ä. verursacht werden können. Im übrigen läfst sich bei dieser Analysenmethode eine Genauigkeit bis auf etwas mehr als 1 % erreichen. — Vf. hat ferner noch den Einflufs der Temperatur auf den Verlauf der Nitrierung von Benzoës. wie andererseits ihrer Methyl- und Äthylester untersucht, und finden sich in der folgenden Tabelle die gefundenen Zahlen zusammengestellt:

Nitrierung bei:		—30°	0°	+30°
I. Benzoësäure	o	14,4	18,5	22,3
	m	85,0	80,2	76,5
	p	0,6	1,3	1,2
II. Methylbenzoat	o	23,6	21,0	25,7
	m	74,4	73,2	69,8
	p	2,0	5,8 [1]	4,5
III Äthylbenzoat (Nitrierung bei —40°)	o	25,5	28,3	27,7
	m	73,2	68,4	66,4
	p	1,3	3,3	5,9

[1]) Diese Zahl giebt Vf. mit allem Vorbehalt.

Zunächst fällt auf, dafs auch bei der Nitrierung der Benzoësäureester alle drei Nitroderivate entstehen, was bisher nicht bekannt war. In allen drei Fällen nimmt bei steigender Temperatur die Menge des Hauptprod., der m-S., ab, dagegen wächst im Fall I. besonders die der o-Säure. im Fall II. und III. die der p-Säure. Ferner hat die Substitution des Carboxylwasserstoffs durch Methyl, resp. Äthyl eine Abnahme an m-, eine Zunahme an o- u. p-Nitroderivaten zur Folge. Zum Schlufs weist Vf. darauf hin, dafs aus den gefundenen Zahlen sich auch die relative Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen H in den drei Systemen o, m, und p berechnen läfst. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 267—91. [Mai.] Univ.-Lab. Groningen.) Roth.

Francis R. Japp und **Alexander Findlay**, *Triphenyloxazolon*. Bei der Einw. von kalter konz. Schwefels. auf ein Gemisch von Benzonitril und Benzils. entsteht *Triphenyloxazolon (Triphenylketodihydrooxazol*, $C_6H_5C\!\!<\!\!\begin{matrix}O-C(C_6H_5)_2\\ N-CO\end{matrix}$. Grofse, durchsichtige, rhombische Krystalle, F. 136°. Daneben entsteht *Benzimidoxydiphenylessigsäure*, $C_6H_5C(NH)OC(C_6H_5)_2COOH$. Prismen oder Platten, F. 190°. Diese S. geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das Oxazolon über, während der umgekehrte Vorgang stattfindet, wenn man das Oxazolon mit verd. Kali kocht. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge liefert die S. *Benzimidobenzhydryloxyd*, $C_6H_5C(NH)\cdot O\cdot CH(C_6H_5)_2$. Nadeln vom F. 172—173°, die auch synthetisch aus Benzonitril und Benzhydrol unter Einw. gasförmiger Salzs. entstehen. Die Verb. gehört zur Klasse der Imidoäther. Sowohl das Oxazolon als auch die S. liefern beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffs. Benzamid und Diphenylessigs. Aus dem Benzimidobenzhydryloxyd entsteht unter gleichen Bedingungen Benzamid und Diphenylmethan. Entsprechende Verbb. wurden aus anderen Nitrilen u. α-Hydroxyss. nicht erhalten. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 165—66. 24/6.) Posner.

Frederic Stanley Kipping, *Isomere Salze von Hydrindamin, welche fünfwertigen Stickstoff enthalten*. Das durch Reduktion von α-Hydrindonoxim entstehende α-Hydrindamin (Kipping und Revis, J. Chem. Soc. London **71**. 238; C. **97**. I. 862)

liefert mit Bromcamphersulfos. ungleiche Mengen zweier Salze, die durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden können, und beide die Zus. $C_9H_{11}N \cdot C_{10}H_{14}BrOSO_2H$ haben. Das wl. Salz schm. bei 150°, das ll. bei 130°. Obgleich α-Hydrindamin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, ist die Base aus beiden Salzen optisch inaktiv. Auch das Chlorhydrat und die Benzoylverbb. sind identisch mit den direkt hergestellten Verbb. Wenn die Base aus einem der beiden isomeren Salze wieder mit Bromcamphersulfos. behandelt wird, entsteht wiederum ein Gemisch beider Verbb. Auch wird das Salz vom niedrigeren F. durch Eindampfen mit einer Lsg. von Hydrindamin ganz oder teilweise in das Isomere übergeführt. Der Unterschied zwischen beiden Isomeren ist nicht rein krystallographisch, denn beide Salze behalten ihre Eigenschaften auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln u. haben auch verschiedene spezifische Rotation. Zwei verschiedene, analoge Salze entstehen auch aus Hydrindamin und Chlorcamphersulfosäure. Auch l-cis-π-Camphans. liefert zwei isomere Salze von der Zus. $C_9H_{11}N \cdot C_{10}H_{14}O_4$, die durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden können. Die FF. liegen bei 190° (wl. Salz) und 170°. Die Base aus beiden scheint inaktiv zu sein. Es liegt also ein ähnlicher Fall vor, wie bei den Salzen der Bromcamphersulfos. Das ll. Salz kann analog in das andere übergeführt werden, und die spezifische Drehung der beiden Salze ist verschieden. Etwas sicheres über die vorliegende Isomerie läfst sich noch nicht sagen. Vielleicht ist die Isomerie bedingt durch den fünfwertigen Stickstoff, der sich in einer Stellung befindet, in welcher er die Rotation behindert, vielleicht tritt auch bei der freien Base sehr leicht u. schnell Autoracemisierung ein. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 172—73. 24/6.) Posner.

Arthur Lapworth u. **Edgar M. Chapman**, *Homocamphoron- und Camphoronsäure.* α-Dibromcamphor wird von verd. Salpeters. bei Ggw. von Silbernitrat heftig angegriffen. Zum grofsen Teil wird die Substanz zum Monobromcamphor u. Campher reduziert. Aufserdem entsteht eine kleine Menge einer *Nitroverbindung*, $C_{10}H_{14}N_2O_6$. Schöne, orthorhombische Prismen, F. 93—94°, und einer *Säure*, $C_{10}H_{16}O_6$, welche mit der von Forster (J. Chem. Soc. London **59**. 49; C. **96**. I. 306) durch Oxydation von Bromcamphorens. mit Permanganat erhaltenen identisch ist. Die S. ist dreibasisch u. wird *Homocamphoronsäure* genannt. Ihre Konstitution ist $COOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(COOH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ od. $COOH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Die S. ist optisch aktiv, $[\alpha]_D$ in 2%iger wss. Lsg. —34,96°, zwl. in W. Kleine Prismen, F. 180—208°. *Anhydrohomocamphoronsäure*, $COOH \cdot C_7H_8(CO)_2O$, entsteht durch Erhitzen der S. für sich oder mit Acetylchlorid. Prismen, F. 86—87°. *Anilinderivat*, $(COOH)_2 \cdot C_7H_{12}CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 98—100°. *p-Toluidinderivat*, $(COOH)_2 \cdot C_7H_{12} \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, F. 163—164°. Beim Erhitzen auf 200—260° verliert die Anhydrohomocamphorons. CO_2 u. liefert eine *Säure* $C_9H_{14}O_3$ von der Konstitution:

die *Camphononsäure* genannt wird, F. 228°. *Phenylhydrazon*, $COOH \cdot C_8H_{13}:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Farblose Nadeln, F. 174°. *Bromphenylhydrazon*, $C_{15}H_{19}O_2N_2Br$. Durchsichtige Prismen, F. 194—195°. *Semicarbazon*, Nadeln vom F. 230—232° unter Zers. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 159—60. 24/6.) Posner.

Arthur Lapworth, *Einwirkung von Silberverbindungen auf α-Dibromcampher.* Erhitzt man eine Lsg. von α-Dibromcampher in Eg. oder A. mit Silbernitrat, -acetat oder -oxyd, so bildet sich eine ungesättigte *Säure* $C_{10}H_{15}BrO_2$, *Bromcamphorensäure*, die auch bei der Reduktion von α-Dibromcampholid entsteht (Forster, J. Chem. Soc. London **69**. 46; C. **96**. I. 306). Wahrscheinlich hat sie die Konstitution

$CH{<}{}^{CBr-C(CH_3)_2}_{CH_2-\!-\!-CH_2}{>}C(CH_3)\cdot COOH$, und dementsprechend *Dibromcampholid* die folgende: $CHBr{<}{}^{CBr\cdot C(CH_3)_2\backslash}_{CH_2-\!-\!-CH_2/}$ $-O-CO{>}C-CH_3$. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 161. 24/6.)

POSNER.

H. A. Auden, W. H. Perkin jun. u. J. L. Rose, *Versuche über die Synthese der Camphersäure.* Es sollte versucht werden, eine S. von der Formel I. darzustellen, da diese möglicherweise unter Wasseraustritt die Camphors. liefern konnte, deren Konstitution nach PERKIN der Formel II. entspricht.

I. $COOH\cdot C(CH_3).OH\ HC(CH_3)_2$ / $COOH\cdot CH-CH_2-CH_2$ II. $COOH\cdot C(CH_3)-C(CH_3)_2$ / $COOH\cdot CH-CH_2-CH_2$

Äthylisoamylacetylacetat wurde in äth. Lsg. mit Cyankalium u. Salzs. behandelt. Es entsteht der *Äthylester der α-Isoamyl-β-β-hydroxycyanobuttersäure*, $CH_3(CN)C(OH)\cdot CH(C_5H_{11})\cdot COOC_2H_5$. Dickes Öl, welches mit A. und Salzs. hauptsächlich *Methylhydroxyisoamylsuccinimid*, $\begin{matrix}CH_3\cdot C(OH)-CO\\ C_5H_{11}\cdot CH-\!-\!-CO\end{matrix}{>}NH$ (F. 104°), giebt. Dieses liefert beim Kochen mit Sodalsg. zunächst das entsprechende Amid, welches aus W. krystallisiert u. den F. 183° hat, und dann *α-α-Methylhydroxy-α'-isoamylbernsteinsäure*, $\begin{matrix}CH_3\cdot C(OH)\cdot COOH\\ C_5H_{11}\cdot CH-\!-\!-COOH\end{matrix}$, F. 66°. Silbersalz, $C_{10}H_{16}O_5Ag_2$. Diese S. ist die durch die Formel I. dargestellte und wurde daher auf ihr Verhalten bei der Wasserabspaltung untersucht. Bei der trockenen Dest. entsteht *Methylisoamylmaleïnsäureanhydrid*, $\begin{matrix}CH_3\cdot C-CO\\ C_5H_{11}\cdot C-CO\end{matrix}{>}O$, und geht bei 260° über. Beim Lösen in Kalilauge und Wiederausfällung mit S. entsteht das Anhydrid. Die Lsg. des Anhydrids in Bzl. giebt mit Anilin das *Anil*, $C_{16}H_{19}O_2N$. Krystalle aus Methylalkohol, F. 70°. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffs. u. Phosphor entsteht ein Gemisch von *cis-* u. *trans-Methylisoamylbernsteinsäure*, FF. 92° und 142°.

Äthylisoamylacetylacetat liefert mit Natriumamalgam *α-Isoamyl-β-hydroxybuttersäure*, $(CH_3)\cdot CHOH\cdot CH(C_5H_{11})COO\cdot C_2H_5$. Dickes Öl, welches bei der Dest. W. abspaltet. Es bildet sich *α-Isoamylcrotonsäure*, $CH_3\cdot CH:C(C_5H_{11})COOH$ (Kp. 240°). Eine Ringbildung hat nicht stattgefunden. Bei der Behandlung von Isoamylaceton mit Cyanwasserstoff und Hydrolysierung des Prod. entsteht eine *α-Hydroxy-β-isoamylisobuttersäure*, $C_5H_{11}\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)COOH$, F. 66°. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 162—63. 24/6.)

POSNER.

W. Trevor Lawrence, *Methylisoamylbernsteinsäure I.* Über den Zweck der Arbeit siehe vorhergehendes Referat. α-Methyl-α'-cyanbernsteinsäureester wurde mit Isoamylbromid und Natriumäthylat erhitzt. Es entsteht *α-Methyl-α'-cyan-α'-isoamylbernsteinsäureester*, $COOC_2H_5\cdot C(C_5H_{11})(CN)\cdot CH(CH_3)\cdot COOC_2H_5$. Derselbe giebt beim Verseifen anscheinend Cyanbernsteinsäure.

Isoamylessigsäure liefert mit Brom und Phosphorpentabromid das Bromid und dieses mit A. *α-Bromisoamylessigsäureester*, $C_5H_{11}CHBr(COOC_2H_5)$, Kp_{25}. 146°. Derselbe kondensiert sich mit Natriumcyanessigsäureester zu *α-Cyan-α'-isoamylbernsteinsäureester*, $COOC_2H_5-CH(CN)\cdot CH(C_5H_{11})COOC_2H_5$, Kp_{25}. 196°. Aus diesem entsteht beim Verseifen *Isoamylbernsteinsäure*, $COOH\cdot CH_2\cdot CH(C_5H_{11})\cdot COOH$, F. 76°. Mit Jodmethyl und Natriumäthylat giebt sie *α-Cyan-α-methyl-α'-isoamylbernsteinsäureester*, Kp_{30}. 185°. Dieser, sowie der anfangs erwähnte isomere Ester liefern bei der Verseifung ein Gemisch von Trans- und Cis-Methylisoamylbernsteinsäure, welche durch Dest. im Dampfstrom (Cis-S. flüchtig) oder Krystallisation aus Lg. (Trans-S.

unl.) getrennt werden. *Trans-Methylisoamylbernsteinsäure.* Prismen aus Bzl. oder W., F. 141—142°. Wird durch Acetylchlorid in ihr *Anhydrid* verwandelt. Kp_{25}. 170°. *Cis-Methylisoamylbernsteinsäure* wird am besten aus dem reinen Anhydrid rein dargestellt. Krystallinisches Pulver, F. 93°. *Anhydrid.* Öl vom Kp_{50}. 187°. Entsteht ebenfalls mit Acetylchlorid. Das *Anil* hat den F. 116°. Das Cis-Anhydrid liefert beim zehnstündigen Erhitzen im Rohr mit Brom *β-Isoamylcitrakonsäureanhydrid,*

$$\begin{array}{l} C_5H_{11}\cdot C—CO \\ \quad\;\; \| \\ CH_3\cdot C—CO \end{array} > O.$$ Öl vom Kp_{50}. 170°. Die freie Säure scheint nicht zu existieren. Mit Anilin entsteht das *Anil.* Nadeln aus Methylalkohol, F. 71°. (Proceedings Chem. Soc. **15.** 163—64. 24/6.) Posner.

William Jackson Pope, *Dextro-ac-tetrahydro-β-naphtylamin.* Das einzige bisher in seine optisch aktiven Komponenten zerlegte Amidoderivat des Tetrahydronaphtalins ist das ac-1,4-Tetrahydronaphtylendiamin.

Fügt man die Lsg. eines halben Moleküls Ammonium-d-α-bromcamphersulfonats zur h. wss. Lsg. von synthetischem ac-Tetrahydro-β-naphtylaminchlorhydrat u. läßt erkalten, so scheidet sich das *d-ac-Tetrahydro-β-naphtylamin-d-α-bromcamphersulfonat,* $C_{10}H_{11}NH_2\cdot C_{10}H_{14}BrOSO_3H$, aus; swl. in W., lange, farblose Nadeln aus A.-Aceton, F. 185—187°. $[\alpha]_D$ in 5%ig. absol. alkoh. Lsg. +78°. Beim Behandeln des Salzes mit Soda erhält man *d-ac-Tetrahydro-β-naphtylamin,* $C_{10}H_{11}NH_2$. Farbloses Öl. $[\alpha]_D^{15}$ in 16%ig. Lsg. in Bzl. +31°. *d-Camphersulfonat,* $C_{10}H_{11}NH_2\cdot C_{10}H_{14}OSO_3H$, aus der d-Base und d-Camphersulfons., bildet große, durchsichtige Krystalle vom F. 215—216°. $[\alpha]_D$ = +43,5° in 2%iger wss. Lsg. (Proceedings Chem. Soc. **15.** 170—71. 24/6.) Posner.

Francis R. Japp u. **Andrew N. Meldrum**, *Umsetzung zwischen Phenanthrachinon, Acetophenon und Ammoniak.* Für die Verb., die aus Phenanthrachinon, Aceton und Ammoniak entsteht, ist früher die Formel I. aufgestellt worden. Die vorliegende Arbeit macht die Konstitution II. wahrscheinlicher, so daß die Verb.

$$\text{I.}\;\begin{array}{l} C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot Ac \\ C_6H_4\cdot C:NH \end{array} \qquad \text{II.}\;\begin{array}{l} C_6H_4—C(NH_2)\cdot CH_2\cdot Ac \\ C_6H_4—CO \end{array}$$

als *Acetonylaminophenanthron* zu bezeichnen ist. Ebenso liefert Phenanthrachinon, Acetophenon und alkoh. Ammoniak *Diphenacyldiaminodihydrophenanthron* von der Zus. III. Farblose Nadeln, die sich bei 150° zers., ohne einen scharfen F. zu zeigen. Die der Formel II. analoge Konstitution ist in diesem Falle natürlich ausgeschlossen. Mit wss. Oxals. wird die Verb. hydrolysiert und giebt *Phenacylhydroxyphenanthron (Acetophenonphenanthrachinon).* Kleine Prismen oder sechsseitige Platten. F. 125 bis 130° unter Zers. Aus Phenanthrachinon, Acetophenon und wässerigem Ammoniak wird *Phenacylaminophenanthron* (IV.) erhalten. Kleine, farblose, sechsseitige

$$\text{III.}\;\begin{array}{l} C_6H_4\cdot C(NH_2)\cdot CH_2\cdot COC_6H_5 \\ C_6H_4\cdot C(NH_2)\cdot CH_2\cdot COC_6H_5 \end{array} \qquad \text{IV.}\;\begin{array}{l} C_6H_4—C(NH_2)\cdot CH_2\cdot COC_6H_5 \\ C_6H_4—CO \end{array}$$

Platten. F. ca. 160° unter Zers. Dieselbe Verb. entsteht bei Einw. von Ammoniak auf Phenacylhydroxyphenanthron. In ähnlicher Weise, wie Aceton, scheinen auch andere Ketone, wie Methyläthyl- oder Diäthylketon zu reagieren. (Proceedings Chem. Soc. **15.** 166—67. 24/6.) Posner.

William Jackson Pope und **Edmund Milton Rich**, *Die Spaltung von racemischem Tetrahydro-p-toluchinaldin in seine optisch aktiven Komponenten.* Das von Doebner und Miller (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16.** 2464) als Öl beschriebene racemische Tetrahydro-p-toluchinaldin wurde in Krystallen vom F. 32° erhalten. Es krystallisiert aus PAe. in großen, durchsichtigen Krystallen. Das r-Chlorhydrat

bildet schöne Prismen vom F. 171—173°, das *r-Benzoyltetrahydro-p-toluchinaldin*, $C_{11}H_{14}NCOC_6H_5$, grofse, farblose Krystalle aus Aceton, F. 103—104°. Bei Zusatz eines halben Moleküls d-α-bromcamphersulfonsauren Ammoniums in wss. Lsg. zur Lsg. eines Moleküls des r-Chlorhydrats, scheidet sich als bald erstarrendes Öl *l-Tetrahydro-p-toluchinaldin-d-α-bromcamphersulfonat*, $C_{11}H_{15}N \cdot C_{10}H_{14}BrOSO_2H$, ab. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 195—196°. *l-Tetrahydro-p-toluchinaldin*, $C_{11}H_{15}N$, wird daraus mit verd. Sodalsg. erhalten. Lange, farblose, durchsichtige Prismen aus PAe., F. 52—53°. $[\alpha]_D^{21}$ = —80,9° in 2%ig. Lsg. in Bzl. $[M]_D$ = —130,2°. Chlorhydrat. Schöne, farblose Krystalle, F. 192—194°. $[\alpha]_D^{18}$ = —68,7° in 2%ig. wss. Lösung. $[M]_D$ = —135,3°. *Benzoyl-l-tetrahydro-p-toluchinaldin*, $C_{11}H_{14}NCOC_6H_5$. Farblose Prismen aus A., F. 100,5°. $[\alpha]_D^{18}$ = +228,8° in 2%ig. Lsg. in Bzl. $[M]_D$ = +606,4°. Auch Tetrahydrochinaldin (Pope und Peachy, Proceedings Chem. Soc. **15**. 124; C. **99**. II. 120) liefert mit d-α-Bromcamphersulfos. leicht das Salz der l-Base, welche die gleiche Molekularrotation zeigt. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 171—72. 24/6.)
Posner.

A. G. Perkin, *Die färbende Materie der Baumwollenblüten*. Die Blüten der Baumwollenpflanze, Gossypium herbaceum, enthalten einen neuen Farbstoff als Glucosid, *Gossypetin*, $C_{16}H_{12}O_8$. In Alkalien mit orangeroter Farbe l. *Hexacetylverbindung*, $C_{16}H_6O_8Ac_6$. Farblose Nadeln, F. 212—216°. Sulfat, $C_{16}H_{12}O_8 \cdot H_2SO_4$. Jodhydrat, $C_{16}H_{12}O_8HJ$. Orangerote Nadeln. Kaliumsalz, $C_{16}H_{11}O_8K$. Krystallinisches Pulver. Gossypetin enthält keine Methoxylgruppe und liefert beim Schm. mit Kali Phloroglucin und Protokatechusäure. Es ist ähnlich dem Thujetin (aus Thuja occidentalis) und gehört wahrscheinlich zur Flavongruppe.

Bemerkung über *Rottlerin*. Die Zersetzungsprodd. des Rottlerins, $C_{33}H_{30}O_9$, eines Farbstoffes vom Mallotus Phillipinensis, bei der Kalischmelze sind Essigs. und Benzoës., sowie Phloroglucin, mit Salpeters. o- und p-Nitrocinnamyls. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 161—62. 24/6.)
Posner.

Mecke, *Über ein dem Aconitin ähnliches Leichenalkaloid*. Vf. hat (Pharm. Ztg. **43**. 300; C. **98**. II. 111) über ein strychninartiges Ptomain berichtet. Vor kurzem isolierte er aus einer Leiche ein Ptomain, dafs grofse Ähnlichkeit mit Aconitin zeigte. Es ging aus alkal. Lsg. in Ä. über, zeigte in schwach salzsaurer, stark verd. Lsg. die allgemeinen Rkk.: mit Phosphorwolframs. weifse, mit Phosphormolybdäns. gelbe, mit JKJ braune Fällung, blieb mit Gerbs. klar, gab mit Kaliumquecksilberjodid schwache Trübung. Spezielle Rkk.: Mit konz. Schwefels. gelblich, nach längerem Stehen rosa-violett, nach Erwärmung dunkelrosa-violett; mit verd. Schwefels. farblos, beim Eindampfen in violett übergehend, dasselbe mit P_2O_5. Konz. Schwefels. auf Zusatz von Bromw. unverändert, von HNO_3 gelblich, von Kaliumdichromat unverändert. Mit HNO_3 eingedampft gelber Rückstand, der mit KOH angefeuchtet orange wird. Froehde's Reagens grünlich, bei Erwärmung in gelbbraun übergehend.

Nach dem Verhalten gegen P_2O_5, konz. und verd. Schwefels. müfste man auf Aconitin schliefsen. Bei Kontrollverss. mit deutschem Aconitin, Aconitin pur. pulv. Merck, und aus der offizinellen Aconittinktur selbst hergestellten, etwas verunreinigten Basen gaben diese Alkaloide mit beiden SS. violette Färbungen, die sich in Nuance und Intensität vom fraglichen Körper unterschieden. Die nicht rein violette Farbe trat bei ihnen nur langsam ein, spielte bei Merck's Aconitin ins Rötliche, bei deutschem Aconitin ins Bläuliche, den Basen aus der Tinktur ins Bräunliche, während das Ptomain beim Erwärmen schnell in ein anhaltendes reines und intensives Rotviolett überging. Mit *Delphinin*, das nach Otto eine ähnliche Färbung mit P_2O_5 geben soll, wurde nur eine nicht charakteristische, braune Färbung erhalten. Von dieser Base unterscheidet sich das Ptomain durch die Grandeau'sche Rk., das Verhalten zu Schwefels. und Bromw. Schon minimale Mengen der fraglichen Base reduzierten Ferricyankalium sofort.

Nach den bisherigen Methoden läſst sich Aconitin bei einem gerichtlich-chem. Nachweis auf chemischem Wege nach Vf.'s Ansicht überhaupt nicht ermitteln, wenn nicht sehr erhebliche Mengen oder ganz frische Leichenteile vorliegen. Die Rk. mit Phosphors., die nach Hilger und Tamba bei Ggw. von Ptomainen überhaupt unbrauchbar ist, ist an und für sich sehr wenig charakteristisch und dazu für die einzelnen Handelssorten des Aconitins verschieden. Aconitin pur krystall. Merck bleibt mit Phosphors. überhaupt farblos. Auch die Heranziehung von Harn, in den Aconitin leicht unverändert übergeht, hilft nichts, da ein beliebiger Harn, der mehrere Tage alt ist, mit Phosphors. auf dem Wasserbade abgedampft, die gleiche schmutzig violette Färbung gab. Noch weniger brauchbar sind die anderen bekannten Rkk. auf Aconitin. Konz. Schwefels. löst deutsches Aconitin fast farblos, allmählich in hellrosa übergehend, Aconitin pur. pulv. Pharm. Hung. II. sofort hellrosa, später etwas dunkler werdend, Aconitin pur. kryst. auch nach längerer Zeit farblos. Die Rosafärbung ist auch bei Anwendung gröſserer Alkaloidmengen so schwach, daſs sie diagnostischen Wert nicht hat, zumal sie auch durch andere Körper hervorgerufen werden kann. Ähnlich verhält sich Froehde's Reagens.

Nach Jürgens soll Aconitin, in einem Tropfen essigsaurem W. gel., mit einem Körnchen KJ verdunstet, mit einem Tropfen W. abgespült, Krystalle von KJ-Aconitin geben, die rhombische Tafeln bilden, deren spitze Kanten abgestumpft sind. Vf. hat bei vorgeschriebener Arbeitsweise mehrfach nur amorphe Ndd. erhalten oder vollständig ausgebildete, nicht abgestumpfte Tafeln, bei den aus der Tinktur hergestellten Basen fast nur die nadelförmigen, zu Drusen vereinigten Krystalle des Pseudoaconitins. Bei der Brouardel-Boutmy'schen Rk., Reduktion von Ferricyankalium, verhalten sich die Aconitinpräparate ebenfalls verschieden. Kryst. Aconitin färbt gelb, die amorphe reine Base nach einiger Zeit grün, deutsches Aconitin u. die rohen Basen aus der Tinktur bewirken sofort eine geringe Reduktion. (Z. öffent. Ch. 5. 204—6. 15/6. [31/5.] Öffentl. chem. Lab. von Dr. Mecke u. Dr. Wimmer, Stettin.)
Woy.

Wl. Gulewitsch, *Nachtrag zu meiner Mitteilung über das Arginin.* Nach einer brieflichen Mitteilung von E. Schulze bezieht sich dessen Abgabe über die Drehung des Argininnitrates, das aus Pflanzen gewonnen ist, auf die abgelesenen Zahlen der Ventzke'schen Rohrzuckerskala und nicht auf die aus der Ablesung berechneten Kreisgrade, so daſs das pflanzliche Arginin dasselbe spezifische Drehungsvermögen wie das Eiweiſs durch Säurespaltung dargestellte besitzt. Dasselbe Drehungsvermögen kommt nach A. Kossel auch dem durch Trypsin gewonnenen Arginin zu. (Ztschr. physiol. Ch. 27. 368—69. 24/6. [22/5.] Paris.) Siegfried.

A. Wynther Blyth, *Die ultravioletten Absorptionsspektra von Albuminoiden im Vergleich zu dem des Tyrosins.* Aus der Unters. der ultravioletten Absorptionsspektra von Eiereiweiſs, Serumalbumin, Legumin, Caseïn, Albumose, verschiedenen Toxalbuminen und Tyrosin kommt Vf. zu dem Schluſs, daſs die Absorptionsbanden von gewöhnlichem Albumin und Tyrosin identisch sind. Gelatin und einige andere Albuminoide zeigen keine Bande und enthalten daher kein Tyrosin. Vf. beschreibt ein besonderes Gefäſs zur Erleichterung der Beobachtungen. (Proceedings Chem. Soc. 15. 175—76. 24/6.) Posner.

F. Stanley Kipping und **Lorenzo L. Lloyd,** *Organische, siliciumhaltige Verbindungen.* Bei der Darst. von Siliciumtetraphenyl (Polis, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19. 1012. 1024) entsteht ein Nebenprod. vom F. 148°. Dasselbe ist *Triphenylsilicol,* $(C_6H_5)_3SiOH$, und identisch mit der durch Zers. von Triphenylsiliciumchlorid mit Wasser erhaltenen Verbindung. Groſse, durchsichtige Prismen. Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht *Triphenylsilicylacetat,* $(C_6H_5)_3SiOCOCH_3$. Farblose Prismen, F. 91—92°. Beim Lösen in Eg. und Erwärmen mit etwas konz. Salpeters. entsteht

aus dem Silicol *Triphenylsilicyläther*, $(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3$. Farblose Platten aus Eg., F. ca. 221°. Das aus Siliciumtetrachlorid und Zinkäthyl schon von FRIEDEL und CRAFTS dargestellte *Siliciumtetraäthyl (Silicononan)* entsteht auch aus Siliciumtetrachlorid und Bromäthyl mit Natrium. Die Bestimmung des Siliciums geschieht am besten durch Erhitzen mit konz. Schwefels. im Tiegel und Wägen der zurückbleibenden Kieselsäure. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 174—75. 24/6.) POSNER.

Physiologische Chemie.

E. Schulze, *Über die Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen, über seine physiologische Rolle und über lösliche Kohlehydrate, die ihn begleiten. Zweite Abhandlung.* Vf. hat in einer früheren Mitteilung (Ztschr. physiol. Ch. **20**. 511; C. **95**. II. 141) gemeinschaftlich mit S. FRANKFURT über die grofse Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen und über die fast regelmäfsig als Begleiter des Rohrzuckers auftretenden, l. Kohlehydrate berichtet. Bei den neueren Verss. wurde der Rohrzucker ebenso wie früher aus den Extrakten mit Hilfe von Strontianhydrat abgeschieden. Jedoch wurden jetzt die abfiltrierten, ausgewaschenen u. abgeprefsten Ndd. eine viertel bis eine halbe Stunde mit h. Strontianlsg. ausgekocht und h. filtriert. Man erhält so einen „Strontiannd." und ein „Strontianfiltrat." Ersterer enthält den Rohrzucker und noch andere Kohlehydrate, als Strontianverbb. Das Strontianfiltrat ist frei von Rohrzucker, enthält aber meistens andere Kohlenhydrate. Zur Gewinnung des Rohrzuckers aus dem Strontiannd. wird dieser in W. suspendiert mit Kohlens. behandelt, das Filtrat eingedunstet u. der erhaltene Sirup wiederholt mit kochendem 95%igen A. extrahiert. Der Rückstand der alkoh. Lsg. wird wieder mit A. extrahiert. Beim Verdunsten des A. krystallisiert der Rohrzucker aus.

So liefs sich Rohrzucker darstellen aus den Samen von Pinus Cembra, Pinus maritima, Picea excelsa, Phaseolus multiflorus, aus den Cotyledonen keimender Samen von Phaseolus multiflorus, aus den Kolben von Zea Mais, aus den grünen Pflanzen von Avena sativa und Lolium italicum, ferner durch einfache Extraktion mit A. u. Abscheidung mit Ä. aus dem Endosperm der Keimpflanzen von Ricinus communis. Der Rohrzucker ist für die Samen als leicht verwendbarer Reservestoff wichtig. Während der Entwickelung der Keimpflanzen nimmt die Menge des Rohrzuckers zu, er dient in diesem Falle als Wanderstoff. — In dem alkoh. Extrakte aus den Samen von Picea excelsa fand sich noch ein anderes, in A. swl. Kohlehydrat, welches erst nach dem Erhitzen mit Salzs. die FEHLING'sche Lsg. reduzierte. Es lieferte beim Erhitzen mit Salpeters. 29,2% Schleims. Ein ähnliches Kohlehydrat, das beim Erhitzen mit Salpeters. ebenfalls Schleims. gab, lieferten die Samen von Pinus maritima. Aus den Samen von Phaseolus multiflorus wurde ein 25% Schleims. gebendes Kohlehydrat erhalten, das die FEHLING'sche Lsg. nach dem Erhitzen mit Salzs. reduziert, $[\alpha]_D = +110°$. Hingegen konnte dieses Kohlehydrat nicht in den Keimpflanzen aus Phaseolussamen gefunden werden. Es war also während der Keimung umgewandelt worden. Aus grünen Haferpflanzen wurde die von FRANKFURT und Vf. (Ztschr. physiol. Ch. **20**. 537; C. **95**. II. 141) aus grünen Roggenpflanzen dargestellte *Secalose* gewonnen, aus den grünen Pflanzen von Lolium italicum ein Kohlehydrat, das ebenfalls mit Secalose identisch zu sein scheint. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 267—91. 24/6. [6/4.] Zürich. Agrikulturchemisches Lab.) SIEGFRIED.

A. G. Perkin und **F. G. Newbury**, *Die Farbstoffe von Genista tinctoria und Calluna vulgaris.* Genista tinctoria enthält zwei Farbstoffe, deren einer identisch ist mit dem *Luteolin* aus Reseda luteola. Der andere stellt einen neuen Farbstoff, *Genisteïn*, dar. Farblose Nadeln von der Zus. $C_{14}H_{10}O_5$: *Acetylderivat*, $C_{14}H_7O_5 \cdot (C_2H_3O)_3$, F. 197—201°. — *Tetrabromverbindung*, $C_{14}H_6Br_4O_5$. Farblose Nadeln,

F. über 290°. Bei der Zers. mit Alkali entsteht Phloroglucin und eine S. von der Zus. $C_8H_8O_3$ und vom F. 147—149°, die bei der Kalischmelze p-Hydroxybenzoësäure liefert, u. *p-Hydroxyphenylessigsäure* zu sein scheint. *Genisteïndimethyläther*. Farblose Blättchen vom F. 137—139°. *Acetylderivat*, $C_{14}H_7O_3(OCH_3)_2COCH_3$. Nadeln, F. 202—204°. Bei der Methylierung entsteht in geringer Menge noch ein zweites Prod. vom F. 187—189°, das mit dem obengenannten Äther isomer zu sein scheint. Die Vff. erteilen dem Genisteïn vorläufig die Konstitution eines *Trihydroxyphenylketocumarans*, $(OH)_2 \cdot C_6H_2{<}{}^{O}_{CO}{>}CH \cdot C_6H_4(OH)$. Der Farbstoff von Calluna vulgaris ist Quercetin. Daneben findet sich in geringer Menge ein Katechintannin. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 179. 24/6.) POSNER.

M. W. Beijerinck, *Über Glucoside u. Enzyme in den Wurzeln einiger Spiräaarten*. Die Wurzeln, die Rhizome und die unteren Theile des Krautes von Spiraea ulmaria, Spiraea filipendula u. Spiraea palmata enthalten ein Glucosid, *Gaultherin*, und ein Enzym, *Gaultherase*, welche bei der Vermischung Methylsalicylat bilden. Bei Spiraea kamschatica enthalten die älteren Wurzeln und Rhizomteile neben dem Gaultherin noch ein zweites Glucosid, das *Spiräin*, aus dem die Gaultherase Salicylaldehyd abspaltet. — Zur Darstellung des Gaultherins werden Wurzelknollen von Spiraea filipendula in Scheibenform in sd. W. oder sd. A. eingetragen, worin sich das Glucosid l., wogegen das Enzym vernichtet wird. Aus dem Rückstande des Extraktes gelang es nicht, das Glucosid in krystallischem Zustande zu isolieren. — Die Gaultherase gewinnt Vf. aus den zerquetschten Wurzeln der nämlichen Spiräaart. Nachdem in der teigigen M. die Zers. des Gaultherins durch das Enzym vollendet ist, wird dieselbe nach vorheriger Extraktion mit A. bei Brüttemperatur getrocknet. Das Enzym ist auch in W. l., spaltet weder Salicin, noch Amygdalin, ist also mit Emulsin, welches gegen Gaultherin unwirksam sich zeigte, nicht identisch. Aus den bei der Darst. der Gaultherase entstandenen Umsetzungsprodd. läfst sich das Gaultheriaöl durch Dest. im Wasserdampfstrome gewinnen. Bei der Spaltung von Gaultherin und Spiräin konnte Blaus. nicht nachgewiesen werden.

Auf die biologische Bedeutung der hier besprochenen Körper eingehend, meint Vf., dafs die Entw. stark riechender Substanzen der Pflanze gegen Insekten Schutz verleihen soll. Bei dieser Gelegenheit erwähnt derselbe, dafs äufsert geringe Mengen des *Kapuzinerkressenöles* ausreichen, um die Entw. von Saccharom. mycoderma zu unterdrücken. Weil dieses Öl auf Milchsäurefermente u. Essigbakterien viel weniger heftig einwirkt, so läfst sich darauf ein Verf. gründen zur physiologischen Selektion dieser Bakterien aus Materialien, welche zugleich Kahmpilze enthalten. Vf. glaubt, dafs hier ein *Oxybenzylsenföl* vorliege. — Gaultheriaöl vermag gleichfalls bei Ggw. von 0,1 °/₀ das Wachstum des Kahmpilzes zu verhindern. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. II. **5**. 425—29. 23/6.) PROSKAUER.

Wl. Gulewitsch, *Über das Thymin*, $C_5H_6N_2O_2$. Das zur Untersuchung dienende Thymin war durch Spaltung der Häringstestikeln mit verd. Schwefels. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 180) gewonnen. Das Thymin ist in h. W. ll., in k. W. sehr wenig l., es sublimiert unterhalb des F., der über 290° liegt. Es wird nicht durch Silbernitrat gefällt, Silbernitrat und Ammoniak oder Barytwasser erzeugt eine voluminöse, in überschüssigen Ammoniak l. Fällung. Es scheidet sich aus der h. wss. Lsg. in kleinen, sternförmig oder dendritisch gruppierten Blättchen, selten auch in kleinen Nadeln aus. Die Krystalle sind optisch aktiv u. wahrscheinlich rhombisch. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 292—96. 24/6. [10/4.] Marburg. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

M. Siegfried, *Über Antipepton. I. Mitteilung*. Dafs KUTSCHER (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 195 u. **26**. 110; ·C. **98**. 438 u. 1209), der angiebt, wörtlich nach BALKE's

Vorschrift verfahren zu sein, in seinem Antipepton so große Mengen Amidoss. und Basen gefunden hat, ist erklärlich, wenn man die Ausbeute von 200 g Antipepton, die KUTSCHER aus 1400 g feuchtem Fibrin, d. h. etwa 300—350 g trockenem Fibrin, erhalten hat, berücksichtigt. Der Grad der Reinheit des Antipeptons hängt von der Dauer der Reinigung mit A., von den Mengen des A. etc. ab, deshalb kann man zwar wörtlich nach dem KÜHNE-BALKE'schen' Verf. arbeiten, aber doch sehr verschieden reine Präparate erhalten. — I. Versuche zur Darstellung eines Antipeptons von konstanter Zusammensetzung durch Reinigung des Rohantipeptons mit Alkohol. Bei diesen Verss. wurde teils zur Verminderung des Aschegehaltes des Antipeptons bei der tryptischen Verdauung an Stelle des Natriumcarbonates Barythydratlsg. (6 ccm k. gesättigter Barytlsg. auf 100 ccm W.) verwendet, teils wurde die Fällung der Albumosen durch Ammoniumsulfat umgangen, indem die Albumosen durch häufige Behandlung mit A. entfernt wurden. Das gereinigte Antipepton wurde zur möglichst vollständigen Reinigung wiederholt in W. gel. u. in sd. A. eintropfen gelassen. Wenn es auch nicht gelang, bei verschiedenen Darst. Prodd. von ganz konstanter Zus. zu erhalten, so wurden doch so Präparate gewonnen, die die Rk. von MILLON nicht gaben, sehr schwefelarm waren (bis 0,14% S) und sehr wenig Asche (bis 0,103%) enthielten. Sie lieferten Zinksalze, deren Zinkwerte denen des fleischsauren Zinks sehr nahe kamen.

II. Versuche zur Reindarstellung des Antipeptons durch Fällen von Eisenverbindungen in ammonsulfatgesättigten Lösungen. Wird die wss. Lsg. des nach der Alkoholmethode gereinigten Antipeptons mit Ammonsulfat gesättigt und zu dieser Lsg. eine Lsg. von Ferriammoniumalaun in gesättigter Ammoniumsulfatlsg. gegeben, so entsteht ein voluminöser Nd. Nach Abfiltrieren, Auswaschen mit gesättigter Ammonsulfatlsg., Zers. mit Ammoniak u. Ausfällen der Schwefels. mit Barythydrat wird ein Antipepton erhalten, das noch Schwefel enthält, eine starke Biuretrk., nicht die MILLON'sche Rk. giebt und Baryt- u. Zinksalz von fast denselben Metallwerten, wie sie sich für die fleischsauren Salze berechnen, liefert. Aus dem nicht nach der Alkoholmethode gereinigten Antipepton wurden durch die Eisenfällung Prodd. von nicht einheitlicher Zus. gewonnen. Durch fraktionierte Silberfällung nnd Fällung mit Merkurnitrat liefs sich zeigen, dafs das Prod., das so aus Rohantipepton erhalten wird, aus mehreren, in Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt wesentlich differierenden Körpern bestehen. Es wurde aber so ein ganz schwefelfreies Antipepton erhalten, das auch die empfindlichste Schwefelprobe, die Trockenprobe, nicht gab. Somit entsteht bei der tryptischen Verdauung aus dem Eiweifs ein Antipepton, welches durch Ammoniumsulfat nicht aussalzbar ist, eine starke Biuretreaktion, nicht die Reaktion von MILLON giebt und schwefelfrei ist. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 335—47. 24/6. [27/4.] Leipzig. Chem. Lab. d. physiol. Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

A. Noll, *Über die quantitativen Beziehungen des Protagons zum Nervenmark.* Methode der quantitativen Bestimmung des Protagons. Die Methode beruht auf der Bestimmung der reduzierenden Substanz, welche durch SS. aus dem Protagon abgespalten wird. Zur völligen Abspaltung derselben genügt Kochen mit 0,75%ig. Salzs. während 20 Stunden. Es wurden die Mengen Kupferoxyduls, welche bestimmte Mengen Protagons, das aus dem Rückenmark des Ochsens dargestellt war, nach der Spaltung mit Salzs. aus FEHLING'scher Lsg. lieferten, ermittelt und aus der erhaltenen Tabelle aus den beiden Protagonbestimmungen für Kupferoxydul gefundenen Werten die Menge des Protagons berechnet. — Quantitative Bestimmungen des Protagons im normalen Nervensystem. Die zerkleinerten Gewebe wurden mit W. zu einem dünnen Brei verrieben, etwas 10%ige Magnesiumsulfat- oder Natriumsulfatlsg. hinzugefügt und zentrifugiert. Nach Abgießen der

wss. Fl. wurde der Rückstand mit 95%igem A. mehrere Male extrahiert u. schließlich mit Bzl. erschöpft. Die Rückstände der alkohol. und benzoligen Extrakte wurden 30 Stunden mit 0,75%iger Salzs. erhitzt und die gebildete Zuckermenge bestimmt. Es wurde so gefunden:

Material	Herkunft	Protagonmenge in Prozenten des feuchten Gewebes	Protagonmenge in Prozenten des trockenen Gewebes
Rückenmark, weiße Substanz . . .	Ochse	8,27	—
" " " . . .	"	8,96	25,02
" " " . . .	"	8,15	22,75
" " " . . .	Mensch	5,84	22,13
Gehirn	Kuh	6,65	21,89
"	Mensch	6,19	21,50
"	Ochse	6,34	21,39
"	Mensch	6,33	20,79
"	Hund	6,27	20,22
"	Ochse	6,14	19,83
"	Mensch	5,69	19,42
"	Ochse	5,98	—
Cauda equina	Ochse	3,64	12,46
Nerv. ischiadic.	Pferd	2,41	7,47
Nucl. caudat.	Ochse	0,917	4,84
Großhirnrinde	Mensch	0,186	1,197

In der weißen Substanz der Zentralorgane, wo markhaltige Nervenfasern am dichtesten zusammengelagert sind, ist die Protagonmenge am größten. In dem Maße, als die markhaltigen Fasern zurücktreten, verringert sich auch die Menge des Protagons. Bei vorwiegend grauer Substanz, wie beim Nucleus caudatus, beträgt der Protagongehalt kaum den vierten Teil des der weißen Substanz. In der Großhirnrinde finden sich nur noch sehr geringe Mengen von Protagon.

Quantitative Bestimmung des Protagons am degenerierten Nerven. In nach Durchschneidung degenerierter Nerven beim Hund und Pferd fanden sich wesentlich geringere Mengen Protagons, bezw. es wurde bei der Spaltung mit Salzs. eine geringere Menge reduzierender Substanz erhalten, als im normalen Nerven. Ebenso hatte der Phosphorgehalt der alkohollöslichen Extrakte abgenommen. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 370—97. 24/6. [13/5.] Marburg. Physiolog. Inst.) SIEGFRIED.

E. Nebelthau, *Beitrag zur Lehre vom Hämatoporphyrin des Harns.* Der Harn einer Patientin, welche die Zeichen hereditärer Syphilis an sich trug, besaß eine burgunderrote Farbe und enthielt Hämatoporphyrin. Der Farbstoff läßt sich am besten durch Essigs. ausfällen, wobei das Urobilin in Lsg. bleibt. Auf 100 ccm Harn werden 5 ccm Eg. gegeben, der durch die Zentrifuge getrennte u. mit W. ausgewaschene Nd. wird mit Natronlauge behandelt, der Farbstoff in dicken braunen Flocken aus der tief dunkelroten alkal. Lsg. durch Essigs. gefällt. Der mehrfach in Natronlauge gelöste und mit Essigs. gefällte Farbstoff wird in Natronlauge gelöst, die alkal. Lsg. bis zur neutralen Rk. dialysiert und das Hämatopophyrin durch Essigs. ausgeschieden. Der über Schwefels. getrocknete Farbstoft zeigt eine dunkelrotbraune, glänzende Bruchfläche, ist unl. in W., A., Ä. swl. in Salzs., Schwefels., Eg., ll. in Ammoniak und Kalilauge. Die kolorimetrischen Bestimmungen der alkal. Lsg. des durch Essigs. ausgefällten Farbstoffes ergaben im Mittel in 1130 ccm täglichen Harn 0,040 89 g Farbstoff. — Der Farbstoff enthielt 0,37% Eisen. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 324—34. 24/6. [24/4.] Marburg. Mediz. Klinik.) SIEGFRIED.

Hugo Wiener, *Über Zersetzung u. Bildung der Harnsäure im Tierkörper.* Vf. hat früher (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **40**. 313) festgestellt, daſs Harns. im Körper des Kaninchens zu einer Vermehrung des Glykokolls führt, also unter B. von Glykokoll zerfällt. Die B. des Glykokolls könnte in der Weise geschehen, daſs erst durch mäſsige Oxydation der Harns. Allantoin entstünde, das durch Reduktion in Hydantoin überginge, aus dem durch Wasseraufnahme Glykokoll hervorginge. Wenn auf diese Weise im tieririschen Organismus Glykokoll entstünde, so müſsten letale Dosen von Benzoës. durch Zufuhr von Allantoin, wie durch Zufuhr von Harns., bezw. Glykokoll, unter B. von Hippurs. entgiftet werden. Verss. an Kaninchen ergaben negative Resultate, so daſs eine intermediäre B. von Allantoin und Hydantoin aus Harns. nicht anzunehmen ist. Ebensowenig kann als Zwischenprod. Uroxans. entstehen, da auch Uroxans. tödliche Dosen von Benzoës. nicht entgiftete. Auch die intermediäre B. von Alloxan ist ausgeschlossen, da 0,5 g Alloxan beim Kaninchen tödlich wirkte.

Verss. über den Ort, an welchem die Zers. der Harns. geschieht, ergaben, daſs Extrakte der Leber vom Hund oder Schwein, nicht der Leber vom Rind, Harns. zerstören. Ebenso zerstörten Extrakte der Nieren vom Rind und Pferd, nicht aber vom Hund. Da die Harns. im tierischen Körper zerstört werden kann, giebt die Kenntnis der Harnsäureausscheidung durch den Harn bei pathologischen Prozessen keine Vorstellung über die Gröſse der Harnsäureproduktion. Wahrscheinlich wird normalerweise viel mehr Harns. gebildet als im Harne wiedergefunden wird, und nur der nicht zerstörte Teil tritt im Harne auf. Bei der Zers. der Harns. durch Extrakte von Rindernieren tritt Glykokoll auf, jedoch nicht in den der Harns. entsprechenden Mengen. Die harnsäurezerstörende Eigenschaft kommt auch den Muskeln vom Rinde zu. — Die überlebende Leber vom Rind hat nicht nur nicht die Fähigkeit, Harns. zu zerstören, sondern die Harns. zu bilden. Die B. von Harns. in der Rinderleber geschieht einmal aus Xanthinkörpern, dann aber auch aus Substanzen, die in A. l. sind. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **42**. 374—98. 29/6. [April]. Prag. Pharmakol. Inst. d. deutschen Univ.) SIEGFRIED.

Emil Abderhalden, *Die Beziehungen der Wachstumsgeschwindigkeit des Säuglings zur Zusammensetzung der Milch beim Hunde, beim Schwein, beim Schaf, bei der Ziege u. beim Meerschweinchen.* Vf. teilt im Anschluſs an eine früher publizierte Arbeit (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 487) eine groſse Reihe von Milchanalysen mit. Gleichzeitig wurde das Gewicht der saugenden Tiere bestimmt. Im allgemeinen wachsen die Werte für Eiweiſs, Calcium und Phosphors., welche man als Durchschnitt der Analysen der Milch vom ersten bis zum Tage der Verdoppelung des Anfangsgewichtes der saugenden Tieres erhält, mit den Werten für die Wachstumsgeschwindigkeit. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 408—62. 24/6. [24/5]. Basel. Lab. v. BUNGE.) SIEGFRIED.

Emil Abderhalden, *Die Beziehungen der Zusammensetzung der Asche des Säuglings zu derjenigen der Asche der Milch beim Meerschweinchen.* Es werden die Resultate der nach der Methode von BUNGE (Ztschr. physiol. Ch. **13**. 404; C. **89**. I. 728) ausgeführten Analysen der Asche von Meerschweinchen u. Meerschweinchenmilch mitgeteilt. Sie zeigen, daſs die Bestimmung der einzelnen Bestandteile an ein und demselben Tiere zu übereinstimmenden Werten führt, und daſs entsprechend dem Gesetze von BUNGE die Zus. der Asche des Säuglings mit der der Asche der Milch des Muttertieres übereinstimmt. Hingegen ist nicht wie beim Hunde u. Kaninchen der Eisengehalt des Säuglings wesentlich gröſser als der der Milch. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 355—67. 24/6. [13/5]. Basel. Lab. v. BUNGE.) SIEGFRIED.

E. Salkowski, *Kleinere Mitteilungen.* I. Über das erste Produkt der Verdauung des Caseïns durch Pepsinsalzsäure. Wird Caseïn mit Pepsinsalzs.

verdaut, so bildet sich Paranukleïn, dessen Menge um so geringer ist, je intensiver die Verdauungsflüssigkeit wirkt, da das Paranukleïn von Pepsinsalzs. weiter aufgel. wird. Ehe aber Paranukleïn abgespalten wird, bildet sich in einem primären Stadium aus dem Caseïn Albumose, welche noch den Phosphor des Caseïns enthält. Das Paranukleïn spaltet sich demnach bei fortschreitender Verdauung nicht aus dem Caseïn, sondern aus der Albumose ab. Diese Albumose ist phosphorreicher, als das Caseïn. In der Lsg. der Albumose in Pepsinsalzs. giebt Salzs. eine leichte wolkige Trübung, dann schwachen gelatinösen Nd. Salpeters. erzeugt schwache Trübung, beim Stehen ziemlich schnell Gelbfärbung, die auf Zusatz von Natronlauge orange wird. Nach Neutralisieren mit Natriumcarbonat, Ansäuern mit Essigsäure bewirkt konz. Kochsalzlsg. eine starke Trübung, die sich beim Erhitzen klärt und beim Erkalten wieder auftritt. Zusatz von $^1/_2$ Vol. Natronlauge von D. 1,34 erzeugt eine starke, gleichmäfsige, weifse Trübung. Die Lsg. giebt starke Biuretrk. u. schmeckt nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat intensiv bitter.

II. **Über die Bildung von Skatolessigsäure bei der Eiweifsfäulnis.** Nencki (Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. W. **98.** Abtlg. II. 6. **1889**) hat unter den vom Rauschbrandbacillus bei Abschlufs von Sauerstoff gebildeten Prodd. die *Skatolessigsäure* entdeckt. Vf. findet bei Unters. früher erhaltener Rohprodd., dafs diese S. auch bei Eiweifsfäulnis, die bei Ggw. von Sauerstoff verläuft, sich bildet. Die Menge derselben beträgt wenigstens 0,3% des Eiweifses.

III. **Über eine langsam verlaufende Eiweifsspaltung.** Durch mehrjähriges Stehenlassen unter Chloroformwasser war Fibrin fast vollständig in Lsg. gegangen. Die Lsg. enthielt eine Substanz, welche Kupferoxyd ohne Abscheidung des Kupferoxyduls reduzierte. Rhodanammonium fällte in der mit Salzs. angesäuerten Lsg. einen reichlichen Nd. von Cuprorhodanid, Ferricyankalium gab einen rotbraunen Nd. Die Lsg. reduzierte ammoniakal. Silberlsg. unter B. eines Silberspiegels und reduzierte Ferricyankalium. Sie gab die α-Naphtolprobe sehr schwach, ein Osazon konnte nicht erhalten werden. Hefe bildete aus der Lsg. Kohlens. u. A. Die reduzierende Substanz, welche möglicherweise kein Zucker ist, ist als Spaltungsprod. des Fibrins anzusehen.

IV. **Zur Frage über den Einflufs der Kohlehydrate auf die Eiweifsfäulnis.** Blut, das mit Rohrzucker gesättigt war, ging selbst bei $1^1/_4$ Jahre langem Stehen nicht in Fäulnis über. Nach dieser Zeit hatten sich wesentliche Mengen Essigester u. A. gebildet, während Fäulnisprodd., wie Indol, nicht entstanden waren.

V. **Über den Einflufs von Schwefelwasserstoff auf Kohlenoxydblut.** Harnack (Ztschr. physiol. Ch. **26.** 588; C. **99.** I. 751) erwähnt, dafs Salkowski die Verss. Lewisson's über die Zers. des Kohlenoxydhämoglobins durch Schwefelwasserstoff bestätigt habe. Vf. verwahrt sich dagegen; er habe die Verss. Lewisson's nicht gekannt, u. während dieser den Sauerstoff der Luft ausgeschlossen habe, habe in seinen Verss. der Sauerstoff der Luft freien Zutritt gehabt. Die Beobachtungen des Vf.'s ergeben nur so viel, dafs Kohlenoxydhämoglobin in einer verd. Blutlsg. sehr viel resistenter gegen Schwefelwasserstoff ist, als Sauerstoffhämoglobin. Kohlenoxydblut, das 17 Jahre mit etwas Schwefelwasserstoff im Rohr eingeschlossen war, war noch zum Teil unverändert, zum Teil in Sulfhämoglobin übergeführt. In neueren Verss. hat sich der Unterschied zwischen gemeinem Blut und Kohlenoxydblut weit weniger markant herausgestellt, als in den früheren Verss. Namentlich geschieht die Einw. des Schwefelwasserstoffs auf das Oxyhämoglobin weit langsamer. (Ztschr. physiol. Ch. **27.** 297—323. 24/6. [13/4.] Berlin. Chem. Lab. des pathologischen Inst.)

Siegfried.

Gärungschemie und Bakteriologie.

G. Leichmann, *Über die Beteiligung des Bacillus lactis aërogenes an der freiwilligen Säuerung der Milch.* (Schlufs von 134 u. 217.) Die vom Vf. beschriebenen zwölf Verss. führen ihn zu dem Schlusse, dafs in jeder freiwillig säuernden Milch das Bact. lactis acidi in grofser Menge nachweisbar ist und vom Beginn des Säuerungsprozesses an sich sehr rasch vermehrt, so dafs nach eingetretener Gerinnung der Milch in einer Durschnittsprobe des Koagulums eben diese Form weitaus überwiegend vor anderen etwa sonst noch vorhandenen gefunden wird. Allein in den oberflächlichen Schichten der säuernden Milch vermag diese Spezies, indem sie durch reichlichen Luftzutritt in ihrem Wachstum behindert wird, sich nicht immer üppig zu vermehren, so dafs hier oft andere Organismen in den Vordergrund treten. Unter diesen in der Rahmschicht säuernder Milch üppig gedeihenden Arten findet man besonders häufig und zahlreich den Bac. aërogenes, doch nicht regelmäfsig in jeder Milch; an seiner Stelle können gelegentlich obligat aërobe, die Milch nicht säuernde Formen sich überaus reichlich vermehren.

Die Ergebnisse der bakteriologischen Unters. saurer Milch mittels des Plattenkulturverfahrens fallen sehr verschieden aus, je nachdem man als Nährsubstanz Molkegelatine oder die gewöhnliche Fleischwassergelatine verwendet. In dem zuckerhaltigen Kulturboden entwickelt sich das Bact. lact. acidi rasch u. kräftig, und die von ihm produzierte S. vermag andere, in geringer Zahl anwesende Formen im Wachstum zu hindern. Dagegen ist zuckerarme Fleischwassergelatine, welche für jene Spezies ein sehr ungünstiges Substrat vorstellt, im stande, eben diese anderen, in geringer Zahl vorhandenen Organismen, besonders auch den Bac. aërogenes, zu guter Entw. gelangen zu lassen. Dies erklärt den Umstand, warum frühere Unterss. saurer Milch fast stets nur zur Auffindung des Bac. lact. acidi führten.

Alle diese Thatsachen sprechen dafür, dafs man nicht den Bac. aërogenes, sondern das Bact. lact. acidi als den gewöhnlichen Erreger der spontanen Milchsäuerung zu betrachten habe, dessen biologische Eigenschaften überdies zu den Erscheinungen passen, die man an freiwillig säuernder Milch zu bemerken pflegt. Vf. knüpft hieran noch einige Bemerkungen über die morphologischen und biologischen Eigenschaften des Bac. aërogenes. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. 440—47. 23/6. [13/2.] Milch.-chem. u. bakt. Lab. Landw. Inst. Univ. Göttingen.) PROSKAUER.

S. Winogradsky u. **V. Omeliansky**, *Über den Einflufs der organischen Substanzen auf die Arbeit der nitrifizierenden Mikroben.* (Schlufs von 132 u. 217.) Vff. teilen nunmehr die Verss. über den Einflufs der organischen Substanzen auf die Vermehrung des Nitratbakteriums mit.

Was die Beziehungen der angewendeten Substanzen u. ihrer Wirkung sowohl auf das Nitrat- wie Nitritbakterium anlangt, so ziehen Vff. aus ihren Resultaten folgende Schlüsse: Das Nitritmikrobium ist viel empfindlicher als das Nitratbakterium, besonders gegen N-haltige Stoffe, wie Pepton und Asparagin; letzteres ist zwar gegen alle untersuchten Substanzen weniger empfindlich als jenes, aber sehr empfindlich gegen NH_3. Je komplizierter, zersetzbarer und für die Mehrzahl der Mikrobien assimilierbarer das Molekül eines gegebenen Körpers ist, desto gröfser ist seine das Wachstum und die Arbeit der salpeterbildenden Mikrobien lähmende Wirkung. Ordnet man alle diese Substanzen nach ihrem Nährwerte wie folgt: Pepton, Glucose, Asparagin, Glycerin, Harnstoff, Acetate, Butyrate, so findet man, dafs dieselbe Anordnung ihrem „salpeterbildungswidrigen" Werte entspricht. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. 429—40. 23/6. Kais. Inst. f. exper. Med. Petersb.) PROSKAUER

G. W. Boland, *Über Pyocyanin, den blauen Farbstoff des Bacillus pyocyaneus.* Die Verss. verfolgten den Zweck, festzustellen, welchen Veränderungen das Pyocyanin aufserhalb u. innerhalb des Nährmediums unterliegt. Der für die B. des Farbstoffes geeignetste Nährboden ist Peptonaggar oder Peptongelatine; man erhält darauf neben dem Pyocyanin, nicht, wie bei glycerinhaltigen Medien, den fluoreszierenden Farbstoff, welcher jenes auf anderen Substraten zu begleiten pflegt. Das mit Chlf. extrahierte, durch Zusatz von HCl und Alkali gereinigte Pyocyanin verändert sich in seiner Lsg. in Chlf. beim Stehen durch Übergang in einen grünen und schliefslich gelben Farbstoff, das *Pyoxanthin* oder die *Pyoxanthose* von Fordos, und zwar sehr schnell, wenn die Lsg. dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Da die wss. Lsg. des Farbstoffes sich unter letzterwähnter Bedingung nicht ändert, so beruht die Erscheinung in der Chlf.-Lsg. auf Freiwerden von Chlor, was ebenfalls durch den direkten Vers. bewiesen wurde. Der grüne Farbstoff, der intermediär entsteht, ist ein Gemenge von Pyocyanin u. Pyoxanthose. Dies läfst sich durch getrennte Verwendung von Salzs. und Schwefels. nachweisen; erstere (1 : 3) nimmt nur das Pyocyanin, letztere (1 : 3) zum gröfsten Teil die Pyoxanthose aus der Chlf.-Lsg. auf. Die Pyoxanthose krystallisiert in dicken, mkr. Nadeln. — Der rotbraune Farbstoff, den man neben Pyocyanin auf den Nährböden beobachtet, ist unl. in Chlf., A., Ä., Bzn., Xylol u. CS_2. Dagegen vermögen ihn die Hydrate der Alkalien und $Ba(HO)_2$ dem Nährboden zu entziehen. Vf. gab der Kalilauge den Vorzug; wenn der fluoreszierende Farbstoff zugegen ist, wird durch die Lauge auch dieser gel. Um die Beziehungen zwischen der B. des Pyocyanins und des rotbraunen Farbstoffes zu ergründen, wählte Vf. das kolorimetrische Verf. Er stellte fest, dafs die Menge Pyocyanin in der Kultur auf festem Nährsubstrat innerhalb einiger Tage bis zu einem Maximum sich erhebt, zehn Tage auf gleicher Höhe bleibt und von da abnimmt. Damit proportional vermehrt sich der rotbraune Farbstoff im Nährsubstrat, und schliefslich bleibt letzterer allein übrig.

Der Bac. pyocyaneus bildet sehr wahrscheinlich nur zwei Farbstoffe: einen fluoreszierenden, den auch viele andere Bakterien produzieren, und das Pyocyanin, das durch Oxydation aufserhalb des Nährbodens zu Pyoxanthose u. durch gewisse, noch unbekannte Vorgänge innerhalb des Nährbodens in einen rotbraunen Farbstoff umgewandelt wird. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **25**. 897—902. 26/6. Inst. f. Hyg. u. Bakt. Univ. Amsterdam.) Proskauer.

Medizinische Chemie.

Sigismund Glücksmann, *Fleischvergiftung verursacht durch Bacillus proteus vulgaris.* Vf. fand als Ursache von Vergiftung nach dem Genusse eines Stückchen halbgeräucherten Schweinefleisches den Bac. proteus vulgaris. Verss. überzeugten ihn, dafs dieser Bac., aus dem Tierkörper gezüchtet, auf andere Tiere pathogen wirken kann. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **25**. 696—703. [4/3.] Hyg.-Inst. Zürich.) Proskauer.

Heinrich Conradi, *Zur Frage der Toxinbildung bei den Milzbrandbakterien.* Bei Anwendung unserer gegenwärtigen Methoden konnte der Nachweis nicht erbracht werden, dafs der Milzbrandbac. ein extracelluläres, l., oder ein intracelluläres Gift im Organismus empfänglicher oder refraktärer Tiere bildet. Auf Grund der angestellten Verss. gewinnt vielmehr die Annahme hohe Wahrscheinlichkeit, dafs der Milzbrand überhaupt keine giftigen Substanzen im Tierkörper erzeugt. Die Existenz eines Milzbrandgiftes ist also bisher nicht erwiesen, u. daher mufs bis auf weiteres der Milzbrandbacillus als Typus eines infektiösen Mikroorganismus gelten. (Z. Hyg. **31**. 287—313. 14/6. Hyg. Inst. Strafsburg.) Proskauer.

Ernst von Czyhlarz u. **Julius Donath**, *Über die Ausscheidung des Methylenblaues durch normale und pathologische Nieren.* Die Verss. konstatierten, daſs bei Nephritis eine Verzögerung der Ausscheidung des Methylenblaues durch den Harn vorkommt. Dieselbe kann sich sowohl durch ein verspätetes Auftreten des Farbstoffes im Harne wie durch eine abnorm lange Andauer der Ausscheidung desselben oder auch durch beide Momente zugleich äuſsern. Ein verspätetes Auftreten konnten Vff. in eklatanter Weise nur in zwei Fällen von Schrumpfniere konstatieren, während andererseits in vier anderen Fällen das Auftreten der Rk. normal war. Bei allen übrigen Formen bewegte sich der Rk.-Eintritt in normalen Grenzen. Bezüglich der verlängerten Ausscheidungsdauer konnten Vff. einen Unterschied zwischen den einzelnen Nephritisformen nicht feststellen u. können nur sagen, daſs eine Verlängerung der Ausscheidung zwar häufiger, aber nicht ausschlieſslich bei Nephritis vorkommt. Bei Menschen ohne Albuminurie war Eiweiſs im Harne nach der Einnahme von Methylenblau nicht nachzuweisen. Ungefärbte Harne, welche das Chromogen enthielten, wurden durch Kochen mit Eg. grün gefärbt. (Wien. klin. Wchschr. **12.** 649—54. 15/6. I. Med. Klin. Wien.) PROSKAUER.

Charles F. Martin, *Über das Ausscheidungsverhältnis der Alloxurkörper bei Nephritis.* Zur Bestimmung der Alloxurbasen wurde die von SALKOWSKI angegebene Methode der Silbersalzfällung benutzt. Die Harns. wurde nach LUDWIG u. der Gesamtstickstoff nach KJELDAHL bestimmt. Untersucht wurden sieben Fälle von Nephritis verschiedener Form. Die pro Tag durchschnittlich ausgeschiedene Alloxurkörpermenge kann nach diesen Verss. eine niedrige und das Verhältnis der Alloxurbasen zur Harns (bezw. Basen-N zu Harns.-N) braucht nicht wesentlich verschieden zu sein. Ein wirkliches Überwiegen des Basen-N über den Harns.-N wurde niemals festgestellt; derartige Befunde scheinen nur auf der fehlerhaften, zu groſse Zahlen des Basen-N gebenden KRÜGER-WULFF'schen Methode zu beruhen. Der Prozentgehalt des Nephritikerharns an Harns. ist häufig recht groſs. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **20.** 625—31. 17/6. Graz.) PROSKAUER.

Hermann Schneider, *Zur Bedeutung der Bremer'schen Probe (Anilinfarbenreaktion des Blutes) bei Diabetes.* Das Blut eines Kranken, dessen Harn Zucker führt, zeigt bestimmten Anilinfarben gegenüber ein anderes tinktorielles Verhalten, als normales Blut. Die von BREMER (Centr.-Blatt f. inn. Med. **1894.** No. 99; **1897.** No. 22) angewandte Farbmischung bestand anfangs aus Methylenblau und Eosin. Im Blute der Diabetiker beobachtete man nach der Färbung gelbgrüne, im normalen Blute rotbraune Färbung der Erythrocyten. Später ging BREMER zu einer 1 %igen Lsg. von Methylenblau, Eosin, Kongorot, Biebrichscharlach über und setzte dann das EHRLICH-BIONDI'sche Farbengemisch an die Stelle seiner Farbstoffe.

Vf. stellt nun fest, daſs die Färbung normalen, fixierten Menschenblutes nach Kontakt mit Harn, bezw. dest. W. abhängig ist von dem Aciditätsgrade der Kontaktfl. Der positive Ausfall der BREMER'schen Proben im diabetischen Harne ist eine Folge der in der Regel stark sauren Rk. dieser Harne. Es scheint deshalb auch der positive Ausfall der Färbung im Blute der Diabetiker, sowie anderer Kranker und auch Gesunder auf einem hohen Säuregrad desselben zu beruhen. Man kann daher aus dem Eintreten der Rk. nicht die Diagnose auf Diabetes stellen. (Münch. med. Wchschr. **46.** 817—20. 10/6. Heidelberg.) PROSKAUER.

R. Müller, *Über die Methylenblaufärbung des Diabetikerblutes (Williamson'sche Probe).* Die angestellten Verss. bestätigen die Resultate WILLIAMSON'S, wonach im Blute und im Urin des Diabetikers eine Subst. vorhanden ist, welche Methylenblau reduziert. Diese Substanz tritt bei zeitweise zuckerfreien Diabetikern $^1/_2$—1 Stunde nach Einführung von Kohlehydraten im Blute auf, bevor im Urin Zucker nachweis-

bar ist, sie schwindet zuweilen vor dem Ausbleiben der Harnzuckerproben, während sie in einzelnen Fällen noch längere Zeit zu bestehen scheint u. die Rk. hervorruft, wo der Urin zuckerfrei ist. Mit der gleichen Menge Normalblut tritt die Rk. nicht ein, selbst nicht nach Darreichung von Kohlehydratnahrung. Es scheint, namentlich nach den Unterss. FRÖHLICH's (Centr.-Bl. f. inn. Med. **1898**. No. 4; C. **98**. II. 66) u. in Übereinstimmung mit den vom Vf. erhaltenen Ergebnissen, daſs in erster Linie der im Blute suspendierte Zucker die Reduktion hervorruft. Daſs im Normalblut noch eine reduzierende Substanz vorhanden ist, geht daraus hervor, daſs zwar 40 ccm Normalblut mit einem Zuckergehalt von 0,04—0,06 mg und 20 ccm Normalblut mit einem Zusatz von 20—60 ccm 0,1 ccm Zuckerlsg., also einem Gesamtzuckergehalt von 0,04—0,09 mg, im stande sind, 1 ccm alkal. Methylenblaulsg. in 3—5 Min. zu reduzieren; das gleiche Resultat wird aber erst durch ca. 120 ccm 0,1 $^0/_0$iger reiner Traubenzuckerlsg. mit einem Gehalt von 0,12 mg Zucker erzielt. Die reduzierende Substanz scheint an die Formelemente des Blutes nicht gebunden zu sein. (Münch. med. Wchschr. **46**. 820—22. 20/6. Hamburg.) PROSKAUER.

Eugen Petry, *Beitrag zur Chemie maligner Geschwülste.* In Carcinomen waren die Mengen eines durch Essigsäure fällbaren Nukleoproteïds wesentlich vermehrt. Die Menge des Stickstoffs des koagulablen Eiweiſses betrug bei Carcinomen in der Regel nur 41,5—68,9 $^0/_0$ des Gesamtstickstoffs, beim Lebercarcinom nur 13 $^0/_0$. Die nicht koagulablen stickstoffhaltigen Substanzen, die sich hier in so groſser Menge finden, verdanken zum gröſsten Teile ihre Entstehung einer Autodigestion der Geschwülste, da die frisch in Alkohol gelegten Geschwülste wss. Extrakte lieferten, in denen der Eiweiſsgehalt 80, bezw. 86 $^0/_0$ des Gesamtstickstoffs der Lsg. enthielt. In normalem Mamagewebe war die Autodigestion bei weitem nicht so intensiv, wie im Mamacarcinom. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 398—407. 24/6. [22/6.] Wien. Chem. Lab. d. Krankenanstalt RUDOLF-Stiftung.) SIEGFRIED.

M. Cloëtta, *Über die Genese der Eiweiſskörper bei der Albuminurie.* Es sollten die Ursachen über das Auftreten verschiedener Mengen Serumalbumins, Serumglobulins und Nukleoalbumins im Harne aufgesucht werden. Serumalbumin u. Serumglobulin kommen in Eiweiſsharnen in sehr verschiedenen, von dem Gehalte des Blutes an diesen Körpern unabhängigen Mengen vor. Vf. konnte aus gelatiniertem Pergamentpapier Membranen herstellen, die nur Serumalbumin hindurchtreten lieſsen, und erklärt so durch das Vorhandensein verschieden durchlässiger Membranen die wechselnden Eiweiſsquotienten bei der Albuminurie. Da das Blutserum kein Nukleoalbumin enthält, kann dieses nur aus dem Nierengewebe herrühren. So lieſs sich in den Nieren von Kaninchen, bei denen durch Aloin akute Nephritis hervorgerufen wurde, und im Harne Nukleoalbumin nachweisen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **42**. 453—66. 29/6. Zürich.) SIEGFRIED.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. von John, *Über die chemische Zusammensetzung der Moldavite.* SUESS sprach sich neuerdings (Verh. geol. Reichsanst. Wien **1898**. 387) für den kosmischen Ursprung der Moldavite (Bouteillensteine) aus und veranlaſste den Vf., einige neue Vorkommnisse (1. von Budweis, 2. und 3. von Trebitsch) zu analysieren, ebenso wie eine Glaskugel von Netin nördlich von Groſsmeseritsch (4.). Letztere war bis auf die Farbnüance und den Mangel der den Moldaviten charakteristischen Oberflächenstruktur diesen zum Verwechseln ähnlich, wie denn solche Verwechselungen thatsächlich vorgekommen sind:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO
1.	82,68	9,56	—	1,13	0,18	2,06	1,52
2.	78,61	12,01	0,16	3,09	0,11	1,62	1,39
3.	77,96	12,20	0,14	3,36	0,10	1,94	1,48
4.	52,32	0,30	—	1,20	1,02	17,52	3,60

	K_2O	Na_2O	Glühverl.	Summe
1.	2,28	0,63	—	100,04
2.	3,06	0,44	—	100,49
3.	2,70	0,61	—	100,49
4.	22,84	0,24	0,80	99,84.

Das abnorm kalireiche Kaliglas weicht also chemisch aufserordentlich von den gut übereinstimmenden Moldaviten ab. Bei letzteren fällt im Vergleich mit den Resultaten älterer Analysen das Vorwiegen des Kalis über das Natron auf, Vf. ist geneigt, zu glauben, dafs dieses Verhältnis konstant sei, und dafs früher alle Alkalien als Natron berechnet worden seien. Das Eisen dürfte nur in den tief braunen Varietäten als Oxyd reichlicher vorhanden sein. (Verh. geolog. Reichsanst. Wien. **1899**. 179—82. 11/4.) Hazard.

G. T. Prior und **L. J. Spencer**, *Zinn führender Argyrodit aus Bolivia und dessen Identität mit Brongniardit.* Der beschriebene Argyrodit von Aullagas weist ein anderes Verhältnis von Zinn und Germanium auf als der von Penfield beschriebene Canfieldit. Seine Krystalle sind entweder oktaëdrisch oder dodekaëdrisch, oder es sind Oktaëderzwillinge nach dem Spinellgesetz. Das Mineral ist undurchsichtig und matt eisenschwarz. Strich schwarz und glänzend, Bruch eben, Härte zwischen Gips und Calcit, spröde, D^{18}. 6,19. Im Glasrohr erhitzt, zeigt sich ein Sublimat von Schwefel, von dem Lötrohr bei starkem Erhitzen ein solches von Germaniumoxyd, vor dem Lötrohr auf Kohle ein Silberkorn und ein gelblichweifses Sublimat. Die Analyse ergab die Werte unter 1., unter 2. ist die für die Formel $5(4Ag_2S \cdot GeS_2) + 2(4Ag_2S \cdot SnS_2)$ berechnete Zus. aufgeführt.

	Ag	Ge	Sn	S	Fe	Sb	Summe
1.	74,20	4,99	3,36	16,45	0,68	Sp.	99,68
2.	75,65	4,59	2,89	16,87	—	—	100,00.

(Mineralogical Magazine **12**. Nr. 54. 5—14. London 1898; N. Jahrb. f. Mineral. **99**. II. 12. Referent Busz.) Hazard.

Hj. Sjögren, *Über die Bildung des Manganosits und Periklas von Långban und Nordmarken.* Manganosit und Periklas sind an beiden Fundorten gleichzeitige und durch gleichartige Prozesse entstandene Bildungen. Periklas von Nordmarken schliefst 9%, solcher von Långban 13% Manganosit ein. An eine der künstlichen entsprechende Entstehung des MgO und MnO ist nicht zu denken, da der sedimentäre Dolomit keine Spur einer späteren Erhitzung zeigt. Nach Mauzelius hat das von Hausmannit befreite Muttergestein des Periklas die Zus. unter 1., nach Blomstrand das des Manganosits von Långban die unter 2.

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$MnCO_3$	$FeCO_3$
1.	55,3	34,3	10,4	—
2.	56,47	13,56	30,10	0,18.

Sonach hat der Periklas ein magnesiareiches, der Manganosit ein manganreiches Muttergestein. Beide Mineralien stammen entschieden nicht aus späterer Zeit als der, in welcher der Dolomit seine krystallinische Beschaffenheit erhielt, beide sind idiomorph ausgebildet und nie in Drusen oder auf Klüften gefunden worden. Die

Annahme liegt nahe, dafs aus der ursprüngl. Lsg. zunächst die Hydroxyde gefällt wurden u. dann ihr W. verloren. Durch kohlens. Alkalien wird aus Magnesiumsalzen Magnesiumcarbonat u. -oxydhydrat gleichzeitig gefällt, und zwar nach Mafsgabe der Temperatur, der Verdünnung der Lsg., der Menge des Fällungsmittels in verschiedenen Anteilen; bei höherer Temperatur und verd. Lsg. wird mehr Hydrat, bei niederer Temperatur aus verdünnteren Lsgg. und reichlicher Zugabe von Alkalicarbonat mehr Carbonat gefällt. Aus Mangansalzlsgg. wird durch Natriumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur um so mehr Hydrat gefällt, je verdünnter die Lsg. ist. Zinksalze verhalten sich analog, daher der Zinkgehalt im Periklas. Da nichts wider die Ausfällung in Form von Hydraten aus verd. Lsgg. bei gewöhnlicher Temperatur spricht, bleibt die B. der Anhydride MnO und MgO aus den Hydraten zu erklären. Dieser Punkt bleibt dunkel, es läfst sich nur zeigen, dafs die Entstehung der Anhydride wahrscheinlich bei der Metamorphose, dem Krystallinischwerden des Dolomits, der eingeschlossenen Eisenerze und des umgebenden Granulits mit vor sich ging. Dafs sie nicht durchgängig erfolgte, bezeugt das Vorkommen primären Pyrochroits und Brucits an beiden Fundorten, von welchen Mineralien das erstere besonders reichlich, in bisweilen mehrere Kilogramme schweren Klumpen gefunden wird. Neben ihnen tritt zwar auch sekundärer, später gebildeter Pyrochroit und Brucit auf, aber in geringerer Menge, entweder als dünne Schale um Manganosit-, bezw. Periklaskörner oder diese auch ganz ersetzend. Die Annahme reduzierender Agenzien, welche die B. des Manganoxyduls begünstigt hätten, ist nicht notwendig, aber auch Oxydationsmittel können bei B. des Manganosits und Pyrochroits nicht dagewesen sein, sonst hätte sich das Manganoxydul oxydiert, wie denn der Pyrochroit schon wenige Tage nach seiner Förderung aus der Grube unter Bräunung allmählich in Manganit übergeht. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **20**. 25; N. Jahrb. f. Mineral. **1899**. II. 15—16. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

J. Petren, *Über den sogenannten Valeriit.* Der von BLOMSTRAND (Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förhand. 1870) beschriebene Valeriit von der Auroragrube in Nya Kopperberg, dessen Zus. $2CuS \cdot Fe_2S_3 + 2MgO \cdot Fe_2O_3 + 4H_2O$ sein sollte, erwies sich bei erneuter Unters. als ein Gemenge verschiedener Minerale, und zwar wurde darunter Spinell als Kern zweier Drusenausfüllungen gefunden, aus dessen Umwandlung die weiche Hüllmasse wenigstens zum Teil hervorgegangen ist. Der Spinell hatte folgende Zus.:

Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	Summe
67,75	2,88	0,86	27,04	98,53.

Im ganzen dürfte der Valeriit nach Vf. ein inniges Gemenge von Covellin, Magnetkies, Spinell, Hydrotalkit, Spateisenerz und etwas Brauneisenerz sein, von denen die drei letztgenannten sekundärer Entstehung sind. (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **20**. 183; N. Jahrb. f. Mineral. **1899**. II. 17—18. Ref. SCHEIBE.) HAZARD.

L. Mrazec, *Über einen Jadeitit aus Piemont.* Das beschriebene Stück befindet sich ohne nähere Fundortsangabe im geologischen Museum zu Bukarest. Die Farbe ist dunkelgrün mit weifsen Flecken, die M. sehr zähe, der Bruch splitterig bis faserig dicht. Leichte Schmelzbarkeit vor dem Lötrohr. Härte 6—7, D. 3,346. Die Analyse der grünen, von den weifsen Flecken befreiten Substanz gab die Zahlen unter 1. Chrom wurde nicht gefunden; die Färbung ist also Eisenfärbung. Bei der mkr. Unters. dieses typischen Jadeïts erkennt man, dafs die M. an sich weifs ist, aber mit dem grünen Farbstoff durchtränkt, ähnlich wie es bei dem durch Cr gefärbten birmanischen Jadeït der Fall ist. Eingeschlossen sind kleine Rutil- u. nicht selten zerbrochene Zirkonkryställchen. Titanit wurde nicht beobachtet. Die weifsen Flecken

bestehen aus Jadeïtprismen u. weifse Glimmerblättchen enthaltendem Oligoklas. Die grüne M. läfst im Gegensatz zur weifsen dynamische Einww. (Kataklasstruktur) erkennen, woraus Vf. auf ein höheres Alter der ersteren schliefst. Die weifsen Flecken finden sich auch in anderem alpinen Jadeït, wie z. B. in dem von Ouchy, dessen Zus. unter 2. angegeben ist. Vf. zweifelt nicht, dafs das Stück aus den Alpen stammt, obwohl dort die Funde gewöhnlich reichlichere Verunreinigungen (Einschlüsse) aufweisen. Nach der Verbreitung der Jadeïtgerölle und des verarbeiteten Jadeïts in den Schweizer Pfahlbauten schliefst Vf., dafs die Heimat des Rohjadeïts im Ursprungsgebiet des Rhonegletschers zu suchen sein dürfte. Vf. bekämpft übrigens noch BAUER's Ansicht, dafs der Jadeït aus den krystallinischen Schiefern stamme, bezeichnet das jadeïthaltige Gestein, welches BERWERTH Proxenit nannte, als Jadeïtit und will den alten Namen Jadeït für den in diesem vorhandenen Natronaugit reserviert wissen.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Glühverl.	Summe
1.	56,92	Sp.	18,74	5,73	Sp.	4,31	2,64	12,11	Sp.	0,25	100,70
2.	56,74	—	17,02	7,64	—	4,76	2,32	11,40	—	—	—

(Bull. de la Société des Sciences de Boukarest. An. VII. **1898.** Nr. 2; N. Jahrb. f. Mineral. **1899.** II. 20—21. Ref. BAUER.) HAZARD.

G. T. Prior, *Sphärostilbit.* Die Unters. der verschiedenen unter dem Namen Sphärostilbit im Britischen Museum vorhandenen Stufen ergab, dafs dieses Mineral seinen optischen u. chemischen Charakteren nach mit Thomsonit identisch ist. Vf. kommt zu folgenden Resultaten: Wahrscheinlich giebt es kein Mineral wie das von BEUDANT als Sphärostilbit beschriebene, welches D. 2,31 hat, mit SS. gelatiniert u. ungefähr die chemische Zus. des Stilbits besitzt. Der Name sollte daher gestrichen werden, da er nicht füglich für Stilbit in sphärischen Aggregaten angewendet werden kann, indem letzterer nicht mit SS. gelatiniert. (Mineralogical Magazine **12.** Nr. 54. 26—29. London 1898; N. Jahrb. f. Mineral. **1899.** II. 28. Ref. BUSZ.) HAZARD.

J. Knett, *Schwefel und Pyrit als Absatz von Karlsbader Thermalwasser.* Bei Neufassung der FRANZ JOSEF's-Quelle zu Karlsbad fand sich auf einigen der im kaolinischen Gesteinsdetritus steckenden Granitbrocken ein hellgelbes, aus winzigen rhombischen Kryställchen bestehendes Häutchen von gediegenem Schwefel, wie es noch nie beobachtet worden war. Von früher ist bekannt, dafs gelegentlich nach Vornahme neuer Verzimmerungen, das W. einen schwachen Schwefelwasserstoffgeschmack annahm. Für beide Fälle schliefst Vf., dafs es sich um Reduktionsvorgänge handelt, bei denen Na_2SO_4 sich in $NaHCO_3$ umwandelt, u. der Schwefel entweder gediegen oder als H_2S übrig bleibt. — Die Entstehung des schon lange in Karlsbad als Neubildung bekannten Pyrits erklärt Vf. durch folgende Gleichungen:

$$Na_2SO_4 + C_2 = Na_2S + 2CO_2,$$
$$Na_2S + FeO_2 \cdot FeO = FeS_2 + FeO + Na_2O,$$
$$FeO + Na_2O + 4CO_2 + 2H_2O = Fe(HCO_3)_2 + 2NaHCO_3.$$

Hiernach ist der dem hypothetischen FeO_2 entsprechende Pyrit, sowie das Oxydulsalz kein Reduktionsprod., sondern deren Entstehung wird durch einen anderen Reduktionsvorgang eingeleitet und beruht vielmehr auf einer verdeckten Zerlegung des Eisenoxyds und Substitution des Sauerstoffs von einem Spaltungsprod. durch Schwefel. (N. Jahrb. f. Mineral. **1899.** II. 81—84.) HAZARD.

P. G. Melnikow, *Untersuchung eines im Gouvernement Minsk gefallenen Meteoriten.* Über diesen 1858 bei dem Flecken Zmjenj im Pinski'schen Kreise des Gouvernement Minsk gefallenen, zur Gruppe der Chladnite gehörenden Meteoriten hat schon PRENDEL (cfr. N. Jahrb. f. Mineral. **1895.** I. 33) berichtet. Er besteht nach

Vf. aus 23,3 % Anorthit, 74,36 % Bronzit, 1,32 % Troilit, 0,56 % Chromeisenerz, 0,32 % Nickeleisen. Letzteres enthält wohl ohne Zweifel Schreibersit, da die Analyse 1,08 % P_2O_5 (? vergl. die Analyse) ergab. Der in HCl l. Teil hatte die Zus. 1., der unl. 2. Der Meteorit hat eine porphyrartige Struktur, die Grundmasse besteht aus Anorthit u. Bronzit, die gelben Einsprenglinge sind Bronzit von der Zus. $2(MgSiO_3) + (FeSiO_3)$. Dieser Bronzit ist das „gelbe Silikat", das unter diesem Namen auch von Tschermak in den Chladniten beschrieben worden ist, das auch Tschermak dem Bronzit, G. Rose aber dem Olivin zurechnete. Daraus, daſs in dem Meteoriten freies Eisen und Schwefeleisen in sehr geringen Mengen zu finden ist, die Rinde aber viel Magneteisen enthält, zieht Vf. den Schluſs, daſs als Hauptquelle zur B. des letzteren Minerals in der Rinde eisenreiche Silikate haben dienen können, u. daſs das Magneteisen der Rinde auf Kosten des Eisens jener Silikate bei der Bewegung des Meteoriten in der Atmosphäre entstanden sei, wo die Temperatur seines äuſseren Teiles eine beträchtliche Höhe erreichte. Um sich von der Richtigkeit dieser Schluſsfolgerung zu überzeugen, schmolz Vf. die Meteoritenm. in einer Platinpatrone bei 1000 bis 1100° C. Darauf kühlte er schnell ab u. bekam ein stark magnetithaltiges Glas. Zu demselben Resultat gelangte er bei der Schmelzung von Bronzit, aber es wurde hierbei verhältnismäſsig mehr Magneteisen ausgeschieden. Vf. ist der Ansicht, daſs man auf solche Art die Temperatur bestimmen kann, bis zu der die Oberfläche des Meteoriten bei seiner Bewegung in der Atmosphäre erhitzt gewesen ist.

	FeS	Fe_2Ni	P_2O_5	SiO_2	MgO	CaO	Al_2O_3
1.	1,32	0,32	0,08	9,72	1,20	3,98	6,27
2.	—	—	—	38,46	15,61	1,86	1,79

	FeO	MnO	Na_2O	K_2O	$FeCr_2O_4$	Summe
1.	1,03	0,41	0,56	0,13	—	25,02
2.	13,45	1,76	1,19	0,25	0,56	74,93.

(Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**. Lief. 1. 114. Lief. 3. 299—307; N. Jahrb. für Mineral. **1899**. II. 31—33. Ref. Bauer.) Hazard.

E. Cohen, *Meteoreisenstudien*. 1. *Ataxit*, gefunden 1845 bei Smithland, Livingstone Co., Kent. Noch vorhanden ca. 4 kg, der Rest verschmiedet. Nach schwachem Ätzen mit HNO_3 firnisartiger Glanz, wie er nur an Morradal beobachtet wurde. Als Einschlüsse sind konstatiert: Troilit, Phosphornickeleisen, Daubréelith. Polarmagnetisch; spez. Magnetismus 4,05 pro Gramm. Analyse 1. — 2. *Ataxit* von Botetourt, Virginia, U. S. Gefunden 1850 als ein ursprünglich groſser Block, ist er heute sehr selten. Das in der Göttinger Sammlung befindliche Stück ist künstliches Eisen (Walzeisen) ohne Ni. Das Wiener Stück verhält sich nach dem Ätzen ähnlich wie Babbs Mill. Nicht polarmagnetisch; spez. Magnetismus 0,44 pro Gramm. Analyse 2. (Sjögren wie bei 1. Analytiker). — Über das elektrische Leitungsvermögen des *Troilits* lieſs Vf. durch Leick und Siedentopf Unterss. anstellen, welche die Angaben Beijerinck's, daſs das Mineral die Elektrizität nicht leite, nicht bestätigen, vielmehr ergaben, daſs der Troilit durchweg wie der Magnetkies vorzüglicher Leiter der Elektrizität ist.

	Fe	Ni	Co	P	S	Cr	Summe	
1.	82,83	16,42	0,94	0,09	0,17	0,06	100,51	$D^{18,4}$. 7,7115
2.	82,49	17,51 (Ni + Co)		—	—	—	100,00	$D^{15,7}$. 8,1860.

(Annalen des k. k. naturh. Hofmuseums in Wien **13**. 45—58; N. Jahrb. f. Mineral. **1899**. II. 35—36. Ref. Linck.) Hazard.

Analytische Chemie.

Fr. Bolm, *Reinigungsapparat für den bei Verbrennungen benutzten Luft- und Sauerstoffstrom.* Vf. läfst den Gasstrom erst durch eine Flasche mit konz. Schwefels. streichen, dann durch eine S-förmig gebogene Glasröhrenanordnung. Die Biegungen bilden zwei U-förmige Rohre mit gekörntem Natronkalk, denen zwei eng ausgezogene gerade Glasrohre angefügt sind, die calciniertes Chlorcalcium oder calcinierten Kupfervitriolbimsstein enthalten. Die Glasröhren von möglichst gleicher Breite werden oben abgeschnitten, dicht aneinander gepafst u. durch Gummischläuche, die mit Kollodium bestrichen werden, verbunden. Das Ganze wird mit Draht und Korkstücken an und in einem Holzkasten montiert. Der App. funktioniert tadellos, ist stabil, leicht und billig herzustellen, sowie bequem zu reinigen. (Z. anal. Ch. **38**. 289—90. Mai. [24/3.].) WOY.

F. Glaser, *Über Indikatoren für die Alkalimetrie.* Vf. erweitert seine Angaben Pharm. Centr.-H. **39**. 864; C. **98**. II. 1033 und Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **2**. 61; C. **99**. I. 543. Er ordnet die Indikatoren derart, dafs von dem ersten Gliede der ersten Gruppe anfangend die Alkalitätsempfindlichkeit ab-, dagegen die Säureempfindlichkeit zunimmt. Die gleichwertigen Glieder sind unter demselben Buchstaben zusammengefafst. I. Gruppe: a. Tropäolin 00; b. Methyläthylorange, Dimethylamidobenzol; c. Kongorot, Benzopurpurin, Jodeosin, Cochenille; d. Lackmoid. — II. Gruppe: a. Fluoresceïn, Phenacetolin; b. Alizarin, Orseille, Hämatoxylin, Galleïn; c. Lackmus; d. p-Nitrophenol, Guajaktinktur; e. Rosols. — III. Gruppe: a. Tropäolin 000; b. Phenolphtaleïn, Curcuma, Curcumin W, Flavescin; c. α-Naphtolbenzeïn; d. POIRRIER's Blau C_4B.

Zur Beurteilung der Reaktionsempfindlichkeit ist die Stärke des Säuremoleküls des Indikators ins Auge zu fassen. Die Natur des Säuremoleküls ist in der ersten Gruppe stark ausgeprägt, daher grofse Empfindlichkeit gegen Basen, Beständigkeit der Salze u. Unempfindlichkeit gegen schwache SS. In der dritten Gruppe ist das Säuremolekül als solches wenig charakterisiert, daher geringe Empfindlichkeit gegen Basen, geringe Beständigkeit der Salze und grofse Empfindlichkeit gegen SS. Die Indikatoren der zweiten Gruppe stehen in allen ihren Eigenschaften zwischen den anderen Gruppen. Von grofsem Einflufs sind die hydrolytischen Wirkungen der Verdünnung. Auf die Indikatoren der dritten Gruppe wirkt W. wie eine schwache S., in geringer Verdünnung fast unmerklich, in stärkerer derartig, dafs eine scharfe Titration unmöglich wird u. eine quantitativ wohl zu berücksichtigende Menge Lauge nötig ist, um die hydrolysierende Wirkung des W. aufzuheben. Das Verblassen der Phenolphtaleïnfärbung ist lediglich Wirkung der Verdünnung, nicht aber auf den Einflufs von CO_2 zurückzuführen. Umgekehrt wirkt eine starke Verdünnung auf die Indikatoren der ersten Gruppe so, dafs vom W. das Ion OH, da sie gegen schwache SS. unempfindlich sind, nicht wirkt, dagegen die H-Atome sich geltend machen, also alkal. Rk. angezeigt wird. (Z. anal. Ch. **38**. 273—78. Mai. [29/3.] Mainz.) WOY.

K. Schröder, *Das Ferrocyankalium als Urmafs für die mafsanalytische Eisenbestimmung.* Nach einer Zusammenstellung der bisher empfohlenen Urmafse bespricht Vf. das Ferrocyankalium. Das von MERCK als garantiert rein bezogene Prod. enthielt noch eine geringe, praktisch nicht mehr in Betracht kommende Menge Chlor. Zur vollständigen Reinigung des Ferrocyankaliums stellt man sich auf sd. Wasserbade eine gesättigte Salzlsg. her, bringt sie nach schneller Filtration unter beständigem Rühren zum Erkalten, saugt die Salzm. auf einem grofsen Trichter ab, konz. die Mutterlauge zu nochmaliger Krystallisation, trocknet die vereinigte Salzm. etwa 24 Stdn. bei Zimmertemperatur zwischen Fliefspapier, digeriert dann mit absol. A.,

saugt ab und trocknet 48 Stdn. zwischen Fliefspapier. Das Krystallmehl wird in braunen oder schwarzen Flaschen aufgehoben und hat genau die Zus. $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$, wie durch indirekte oder direkte Bestimmung des Wassergehaltes oder des Eisengehaltes leicht kontrolliert werden kann.

Die Zers. des Ferrocyankaliums erfolgt durch konz. Schwefels., D. 1,84, vermutlich nach den Gleichungen:

$$1.\ 2K_4Fe(CN)_6 + 22H_2SO_4 + 12H_2O = 2FeSO_4 + 8KHSO_4 + 12NH_4 + HSO_4 + 12CO.$$
$$2.\ 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2H_2O.$$

4—5 g Ferrocyankalium werden hierzu in einem Jenaer 500 ccm-Kolben mit 20 bis 25 ccm Schwefels. übergossen, über freier Flamme so erhitzt, dafs die Flamme den Boden nicht berührt, nach erfolgter klarer Lsg. die Flamme verstärkt u. nach dem Nachlassen der stürmischen CO-Entw. $^1/_2$ Stde. in lebhaftem Sieden erhalten, abgekühlt, 25 ccm W. und 10—15 ccm HCl, D. 1,19, zugesetzt, nochmals zum Sieden erhitzt. Nach 5—10 Minuten ist die Lsg. klar, enthält nur Eisenoxyd und ist zur Titration fertig, namentlich für das Reinhardt'sche Verf. Die Vorzüge des Ferrocyankaliums sind unbegrenzte Haltbarkeit des leicht rein zu erhaltenden Salzes, einfache Vorbereitung zur Titration, durchaus gleichmäfsige Beschaffenheit des Krystallmehls, geringer Eisengehalt bei hohem Molekulargewicht des Salzes. (Chem.-Ztg. **23**. 533—34. 540—41. 557—59. 24/6. 28/6. [1/7.].) Woy.

W. Witter, *Beiträge zur Untersuchung des Goldes*. Veranlafst durch die Arbeit von Bock (Chem.-Ztg. **21**. 973 u. **22**. 358; C. **98**. I. 1309) hat Vf. die Genauigkeit der Kuppellationsmethode für den Ankauf grofser Mengen Gold nachgeprüft und gefunden, dafs hierbei die Temperatur beim Abtreiben weit mehr beachtet werden mufs, als es bisher geschieht. Die Verss. ergaben für chemisch reines Gold die Kuppellationstemperatur zu 960°, für weniger feines Gold zu 950—960°, für ganz geringe Mengen platinhaltiges Gold zu 1000—1010° silber- und kupferhaltiges geschmeidiges Gold von $^{993}/_{1000}$ bedarf ungefähr derselben Temperatur, wie chemisch reines, Münzgold mit 900 Au und 100 Cu darf nur bei 920—930° abgetrieben werden, bei $^{720}/_{1000}$-teiligem, silber- und kupferhaltigem Gold ist 900° schon zu hoch. Steht ein gutes Pyrometer nicht zur Verfügung, so kann man sich durch eine Reihe von Legierungen helfen, deren FF. um 20—25° verschieden sind und Temperaturen von 850—1050° repräsentieren. Unter Berücksichtigung der Temperatur erzielt man mit der Kuppellationsmethode Resultate, die vom effektiven Goldgehalte nicht mehr als um 0,02% abweichen.

Der Vorschlag Bock's, gröfsere Mengen Gold nur nach Analyse zu kaufen, ist praktisch undurchführbar, weil es unmöglich ist, genauer als auf 0,02% zu analysieren, bei der Länge der Analyse aber Zinsverlust gröfser ist, als der Goldwert der Analysendifferenzen. Die Analyse ist nur am Platze, wenn unreinere Goldsorten vorliegen. Die Nachprüfung der von Bock neu ausgearbeiteten Methode liefs die Resultate im Durchschnitt um 0,0—0,02% zu hoch ausfallen. Die Methode empfiehlt sich in vielen Fällen, da sie einfacher ist u. nicht die grofse Übung bei der Ausführung wie die trockene Probe erfordert. Sie ist aber nur auf geschmeidiges Gold anwendbar, während sich sprödes Gold noch nicht in der erforderlichen Weise fein auswalzen läfst. (Chem.-Ztg. **23**. 522—25. 21/6. Staats-Hütten-Lab. Hamburg.) Woy.

Martin Freund, *Zur Prüfung des Stypticins*. Das Stypticin (Wien. klin. Wchschr. **19**. 670; C. **96**. II. 547) ist salzsaures Cotarnin, $C_{12}H_{14}NO_4Cl$, l. in w. A. Beim Erhitzen auf ca. 190—192° zers. es sich ohne zu schmelzen. Versetzt man eine Lsg. von 0,1 g des Präparats in 3 ccm W. mit 3 Tropfen offizineller Natronlauge, so verursacht jeder Tropfen eine milchige Fällung, welche beim Schütteln

wieder verschwindet. Aus der klaren Lsg. krystallisiert dann bald die freie Base (F. ca. 130—132°, zers.), welche fast weiſs sein soll, aus. Die überstehende Mutterlauge soll klar und nur schwach gelblich gefärbt sein; ist dieselbe trübe und stark gefärbt, so enthält das Prod. fremde Beimengungen, bezw. Verunreinigungen. Zur Identifizierung des Stypticins ist das jodjodwasserstoffsaure Salz der Base, F. 142°, sehr geeignet. Man erhält dasselbe aus der ausgefällten Base durch Lösen derselben in etwas W. u. HCl und Fällen mit Jodjodkalium als braunen Nd., welcher einmal aus A. umkrystallisiert wird. (Pharm. Ztg. **44.** 441. 24/6) v. Soden.

R. Rössing, *Über den Nachweis von Saccharin in Bier etc.* Vf. hat folgendes Verf. als zweckmäſsig erprobt: $^1/_2$—1 l Bier wird nach Zusatz von wenig Phosphors. in kleinen Anteilen mit etwa der gleichen Menge Ä. anhaltend ca. $^1/_2$ Stunde durchgeschüttelt, der Ä. abdestilliert, ein geringer Rest in einer flachen Schale verdunstet, das Extrakt nach Sandzusatz im Wassertrockenschranke völlig ausgetrocknet, dann mit geringen Mengen wasserfreien Ä. verrieben, die ätherische Lsg. mit dem gleichen Vol. Benzin versetzt, nach einiger Zeit filtriert oder klar abgegossen, die Fl. auf einem Uhrglase verdunstet, der hellgelbe Rückstand über Schwefels. gestellt. Bei Anwesenheit von Saccharin überzieht sich das Uhrglas mit weiſsen Krystallen von bekanntem Geschmack. (Z. öffent. Ch. **5.** 207—8. 15/6. [26/5]. Öffent. chem. Lab. von Dr. R. Frühling und Dr. J. Schulz-Braunschweig.) Woy.

M. Scholtz, *Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittels titrierter Jodlösung.* In Fortführung der Polemik (Seite 156) kann der Verfasser in der Erwiderung Kippenberger's irgend eine Widerlegung nicht sehen. Inbezug auf des Verfassers Kritik der zweiten Methode, bei der die Titration der Alkaloide nach Zusatz von AgJ-KJ-Lsg. vorgenommen wird, hat Kippenberger vermieden, auf den Kernpunkt einzugehen, daſs die Methode unbrauchbar sei, weil sie von zu vielen Faktoren abhänge, der Menge der Alkaloid- der Jod- und der AgJ-KJ-Lsg. und der Dauer der Einwirkung. (Z. anal. Ch. **38.** 278—80. Mai. [April]. Breslau.) Woy.

C. Kippenberger, *Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittels Jodlösung.* In Erwiderung der bisherigen Artikel von Scholtz (vorstehendes Referat) faſst Vf. die Ergebnisse seiner eigenen Unterss. nochmals zusammen, die Erfahrungen von Scholtz decken sich mit diesen voll u. ganz. Es wird ferner ein Druckfehler aus der ersten Arbeit des Vf.'s aufgedeckt, das leicht zu korrigierende Resultat einer Papaverinbestimmung stimmt alsdann sehr gut mit dem analytischen Befund von Scholtz. Auch die Methoden von Prescott u. Cordin setzten gewisse prozentuale Verhältnisse der Alkaloide voraus, ohne welche die Methoden ungenau sind. Beide Autoren haben sich keineswegs in dem von Scholtz angenommenen Sinne über die Verwendbarkeit von Vf.'s Methode ausgesprochen. Der weitere Teil der Erwiderung stellt noch Einzelheiten der Scholtz'schen Polemik richtig. (Z. anal. Ch. **38.** 280 bis 287. Mai.) Woy.

Jac. Bouma, *Über die quantitative Bestimmung des Harnindikans nach Wang-Obermayer.* Nach der ursprünglichen Methode von Wang (Ztschr. physiol. Ch. **25.** 406; C. **98.** II. 796) werden 20% mehr Indigo im Harn gefunden, als nach Obermayer (Ztschr. physiol. Ch. **99.** I. 506), der die rötlichbraunen Farbstoffe aus dem Chloroformrückstande mit 45%ig. A. entfernt. Nach der neueren Modifikation von Wang (Ztschr. physiol. Ch. **27.** 135; C. **99.** I. 1002), bei welcher der Chloroformrückstand mit einer Mischung von Ätheralkohol und W. zu gleichen Teilen ausgezogen wird, erhält man 10% weniger Indigo, als nach dem Verf. von Obermayer, im ganzen also 30% weniger, als nach Wang's ursprünglicher Methode. Diese roten u. braunen Farbstoffe sind jedoch Modifikationen des Indigos, so daſs es nicht angeht, bei Indikanbestimmungen im Harn sie nicht mit zu bestimmen. Sie dürfen

daher vor der Titration mit Kaliumpermanganat nicht entfernt werden. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 348—55. 24/6. [8/5.] Utrecht. Physiol. Lab. d. Univ.) SIEGFRIED.

D. Holde, 5. *Die neuen Anleitungen zur Untersuchung der Mineralöle und des Ceresins für die zollamtliche Abfertigung.* Vf. veröffentlicht die Erfahrungen, die bisher seitens der Versuchsanstalt mit den im Centralblatt für das Deutsche Reich **1898**, 273 publizierten amtlichen Anleitungen gemacht worden sind.

1. Bestimmung des Paraffingehalts im Rohpetroleum. (Zusammen mit L. ALLEN.) Bei wiederholter Dest. desselben Rohpetroleums zeigte sich befriedigende Übereinstimmung zwischen den erhaltenen Paraffinmengen. Bei paraffinreichen elsässischen u. galizischen Ölen gingen geringe Mengen Paraffin, bis 0,44%, in das Destillat unter 300° über. In solchem Falle mufs die Paraffinmenge dieses Destillates besonders bestimmt und addiert werden. Bei russischem Öl wurde bei Zusatz einer gröfseren Menge Paraffin, (etwa 5%) 0,8—1% zu wenig gefunden. Ein Teil des Minderbetrages ist durch Zers. des Paraffins bei der Dest. bedingt, der andere durch die Löslichkeit des Paraffins in A.-Ä.

2. Bestimmung der Siedegrenzen der Mineralöle. Der hierzu vorgeschriebene App. mufs von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft und beglaubigt sein. Der App. zeigt noch Mängel bei Auseinandernahme, denen abgeholfen werden mufs. Die von verschiedenen Beobachtern ermittelten Destillationszahlen stimmten sehr gut überein.

3. Die Untersuchung der Mineralölrückstände. Zunächst wäre eine Einigung darüber erforderlich, wie lange ein Rückstand als noch im ENGLER'schen App. fliefsend zu betrachten ist. Die Versuchsanstalt nimmt ein Fliefsen an, so lange im App. bei 45° überhaupt noch eine Bewegung wahrnehmbar ist, wenn auch nur alle 2—3 Minuten oder in noch längerer Zwischenzeit ein Tropfen aus dem App. entlassen wird. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **17**. 35—43. Abteilg. f. Ölprüfung.) WOY

Technische Chemie.

A. u. L. Lumière u. A. Seyewetz, *Über die entwickelnden Eigenschaften einer neuen Verbindung von Hydrochinon und p-Phenylendiamin (Hydramin).* (A. Phot. **1**. 89—92. — C. **99**. I. 909.) BÖTTGER.

R. Abegg, *Eine Theorie der photographischen Entwickelung.* Der Vf. behandelt auf Grundlage der von ihm (A. Phot. **1**. 15; C. **99**. I. 649) entwickelten Silberkeimtheorie die Beziehung zwischen Belichtung u. Schwärzung unter Zerlegung in folgende engeren Beziehungen: Zusammenhang von Belichtung und Belichtungskeimzahl, Belichtungskeimzahl u. Entwickelungskeimzahl, Entwickelungskeimzahl u. Schwärzungsgrad. — Aus einigen Beobachtungen wird eine Proportionalität zwischen Belichtung und der Kornzahl der Keime und aus theoretischen Erwägungen auf Grund jener Beziehung das Ergebnis abgeleitet, dafs es für belichtete, also schon mit einer gewissen Keimzahl versehene Platten, eines gröfseren Belichtungsunterschiedes bedarf, um einen gleichen Kontrast auf der Platte zu erreichen (s. nachst. Ref.). (A. Phot. **1**. 109—14. 30/6. [April]. Breslau.) BÖTTGER.

R. Abegg und **C. Herzog**, *Sensibilationsversuche mit metallischem Silber.* Die Vff. haben durch Verss. festzusellen gesucht, ob eine Beeinflussung der Empfindlichkeit von Emulsionen durch Zusatz von metallischem Silber zu ungereiften Emulsionen (ABEGG: A. Phot. **1**. 15; C. **99**. I. 649; s. auch vorst. Ref.) stattfindet. Lsgg. von Argentum Credé sowie von fein suspendiertem Silber nach BREDIG erwiesen sich ohne Einflufs. Suspensionen von Ag, welches durch Reduktion von Ag gewonnen war, bewirkten eine bemerkliche Erhöhung der Geschwindigkeit der Schleierbildung beim Entwickeln von unbelichteten halb- und überreifen Platten. Bei belichteten Platten

äufserte sich ein bestimmterer Einflufs nur bei den hochempfindlichen Emulsionen. Gewisse Emulsionen mit Silberzusatz zeigen erhebliche Kontraste. Auf die Empfindlichkeit äufsert der Keimzusatz keinen Einflufs. (A. Phot. 1. 114—16. 30/6. [April]. Breslau u. Hemelingen.) Böttger.

Eugen Englisch, *Über die Wirkung intermittierender Belichtung auf Bromsilbergelatine.* Den Gegenstand der Unters. bildet die Frage, ob ein Unterschied in der photochemischen Wirkung bei gleicher Gesamtdauer in ununterbrochener und intermittierender Belichtung besteht, wie aus Verss. von Abney hervorgeht. Der Vf. bestimmte für je gleiche Abstände der Lichtquelle von der Platte die Zeiten bei kontinuierlicher und intermittierender Belichtung, welche zur Hervorrufung gleicher Schwärzung erforderlich sind, und bezeichnet das Verhältnis der beobachteten Zeiten als Wirkungsgrad. Die Ergebnisse werden in folgende Sätze zusammengefaſst: die intermittierende Belichtung ergiebt einen kleineren photochemischen Effekt als eine gleich lange, dauernde, auch bei vorbelichteten Platten, für welche bei intermittierender Belichtung das Bunsen-Roscoe'sche Gesetz gilt. — Der Wirkungsgrad der intermittierenden Belichtung nimmt ab: mit der Intensität des wirkenden Lichtes, mit der Zunahme der Pausenlänge zwischen den Partialbelichtungen, mit der Vermehrung der Partialbelichtungen bei gleichbleibender Gesamtbelichtungsdauer, mit der Abnahme der Empfindlichkeit der Platte, oder mit anderen Worten mit der Abnahme des Verhältnisses Partialbelichtungsdauer durch Schwellenwert. — Die geringe Wirkung der intermittierenden Belichtung hat ihre Ursache 1. in der photochemischen Induktion der Bromsilbergelatine und 2. in einem Verlust an Energie, die Veränderungen in der Schicht hervorbringt, die „abklingen". Der Gröfse nach sind beide Verluste von derselben Ordnung. — Die Empfindlichkeit der Emulsionen ist kein bestimmter Wert, sondern eine Funktion der zugeführten Energiemenge. Der Vf. sucht eine Erklärung für diese Verhältnisse zu geben durch Vergleich des AgBr-Moleküls mit einem elastischen Körper, welcher durch kontinuierlich oder diskontinuierlich wirkende Zugkräfte Veränderungen erleidet. (A. Phot. 1. 117—31. 30/6. [16/3.] Stuttgart.) Böttger.

Karl Schaum, *Über die Silberkeimwirkung beim Entwickelungsvorgang.* Der Vf. hält die von Eder gegebene Auffassung der Wirkung von Silberkeimen beim Entwickeln des latenten Bildes einer Trockenplatte als elektrochemische für unzutreffend und wendet den Ostwald'schen Satz über Überschreitungserscheinungen auf dieses System an. Danach lösen die Keime die Ausscheidung des Ag aus den durch chemische Mittel entstandenen übersättigten Lsgg. von Ag in dem betreffenden Medium aus. Verss., welche auf die Wiederholung des Experiments von Eder über die Kontaktwirkung von metallischem Silber gerichtet waren, ergaben keinen Erfolg. Dies steht jedoch nicht in Widerspruch mit der obigen Auffassung, das Silber ist an der Oberfläche des massiven Drahtes nicht sicher zu beobachten. Sind die Keime in der Platte fein verteilt, dann tritt die Aufhebung der Übersättigung u. die Schwärzung nach Mafsgabe der vorhandenen Keime ein. — Die Entwickelung der Bilder in die Tiefe fafst der Vf. nicht als analoge Wirkung der Silberkeime auf, sondern schreibt dieselbe chemisch aktiven Strahlen zu. (A. Phot. 1. 139—41. 4/7. [8/6]. Marburg. Chem. Inst.) Böttger.

Julius Precht, *Neuere Untersuchungen über die Gültigkeit des Bunsen-Roscoeschen Gesetzes für Bromsilbergelatine.* (Fortsetzung von A. Phot. 1. 57; C. **99**. I. 1140.) IV. Astrophotometrische Untersuchungen. Es werden die Methoden der Messung von Sternhelligkeiten durch photographische Aufnahmen besprochen u. die möglichen Ungenauigkeiten bei den Beobachtungen von Schwarzschild hervorgehoben. — Zur Entscheidung über die Gültigkeit des Bunsen-Roscoe'schen Gesetzes

sind Bromsilberplatten von konstanter u. hoher Empfindlichkeit notwendig, die mit bestimmter Genauigkeit reproduzierbar sind. (A. Phot. 1. 149—51. 4/7.) Böttger.

J. M. Eder, *Silbersubbromid im latenten Lichtbilde auf Bromsilber und die Silberkeimtheorie.* Der Vf. wendet sich gegen die von Abegg (A. Phot. 1. 15; C. **99**. I. 649) für die Silberkeimtheorie angeführten Argumente, die sich auch auf die Beobachtung von A. stützt, dafs der entwickelbare Lichteindruck einer exponierten Bromsilbergelatineplatte nach dem Baden in HNO_3 (1 : 15) fast verschwindet. — Der Vf. hat zur Entscheidung dieser Frage Verss. mit Bromsilber-Kollodiumschichten gemacht u. beobachtet, dafs immer ein entwickelungsfähiges, wenn auch viel dünneres Bild zustandekommt. Ein physikalisch entwickeltes und fixiertes Silberbild l. sich in der verwendeten S., deren Stärke bis zu 5 Vol. Salpeters. auf 3 Vol. W. gesteigert wurde, binnen sehr kurzer Zeit. Der Vf. hält es daher für erwiesen, dafs das latente Lichtbild auf Bromsilber durch verd. Salpeters. nicht zerstört wird, und dafs dasselbe für Silbersubhaloid anzusehen ist. (Phot. Korr. **1899**; Sep. v. Vf.) Böttger.

J. M. Eder, *Silbersubbromid im latenten Lichtbilde auf Bromsilber und die Silberkeimtheorie.* Der Vf. hält gegen die Silberkeimtheorie die Ansicht aufrecht, dafs das primäre Lichtbild durch B. von Subhaloid unter Entw. von Br entsteht. Der Gegenwart von Ag, welches durch Einw. des Entwicklers entsteht, mifst der Vf. auf Grund neuer Verss. über die Kontaktreduktion des Silbers mit negativem Erfolg geringen Effekt bei. Eine in Brom-Bromkaliumlsg. gebadete und belichtete Bromsilberplatte gab beim Entwickeln „keine Spur eines Lichtbildes". (Phot. Corr. **1899**. 1; Sep. v. Vf.) Böttger.

E. Valenta, *Über das Verhalten des Epichlorhydrins und Dichlorhydrins gegen Harze. Verwendung von Epichlorhydrin zur Herstellung von Kopallacken für Negative.* Aus den Angaben geht hervor, dafs jene beiden Stoffe sehr brauchbare Lösungsmittel für viele Harze sind, und dafs die hergestellten Lacke Eigenschaften besitzen, welche ihre Anwendung für photographische und andere Zwecke empfehlen. Dichlorhydrin giebt mit einigen Harzen gefärbte Lsgg., welche beim Erwärmen dunkler werden. Dagegen ist dasselbe für gebleichten Schellack ein geeignetes Lösungmittel. — Der Vf. giebt nachstehende Vorschrift: 20 g Manillakopal in 70 g Epichlorhydrin in der Wärme (Wasserbad) l., mit 100 ccm A. versetzen u. filtrieren. Verdünnungsmittel: Mischung aus 1 Tl. Epichlorhydrin u. 5 Tln. A. Als besonderer Vorteil wird hervorgehoben, dafs auf der eingetrockneten Schicht sehr gut retouchiert werden kann. (Phot. Korr. **1899**. 2. Wien; Sep. v. Vf.) Böttger.

Bibliographie.

Beckmann, E., und **Paul, T.**, Das neubegründete Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität Leipzig. Berlin 1899. gr. 8. VII u. 62 SS. m. 1 Tafel und 8 Abbildungen. Mark 2.

Bernthsen, A., Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. 7. Auflage, bearbeitet in Gemeinschaft mit E. Buchner. Braunschweig 1899. gr. 8. XV u. 571 SS. m. Holzschnitten. Mark 10.

Clowes, F., Treatise on practical Chemistry and qualitative Analysis. 7. edition. London 1899. 8. 538 pg. cloth. Mark 8,80.

Führer durch die gesamte Calciumcarbid- und Acetylenlitteratur. Bibliographie der auf diesen Gebieten bisher erschienenen Bücher, Journale, Aufsätze in Zeitschriften, Abhandlungen und wichtigeren Patentschriften. Herausgegeben unter Mitwirkung von L. Ludwig. Berlin 1899. gr. 8. IV u. 55 SS. Mark 0,80.

Girard, C., et **Cerniasse, L.**, Manuel pratique de l'analyse des Alcools et des Spiritueux. Paris 1899. 8. 8 et 445 pg. av. tableaux et figures. toile. Mark 6.

wöhnlicher Temperatur zuerst mit einer schwachen Alkalilsg. (nicht über 2 % Konzentration), bezw. mehrmals mit immer schwächeren Alkalilsgg. ausgelaugt. Hierauf wird nach Abziehen der Lauge und Auswaschen mit einer schwachen Lsg. eines gleichzeitig die Bleichung der Torffaser bewirkenden Oxydationsmittels (Calcium- oder Natriumhypochloritlsg. von 1 bis 2° B.) der Torf aufgeschlossen und schliefslich nochmals mit einer Alkalilsg., die schwächer ist als die zuerst angewendete (etwa 1 % Konzentration) ausgelaugt. (Patentbl. **20.** 362. DRP. 102616. 3/7. 97.)

Hermann Finckh, Reutlingen i. W., *Drehknotenfänger.* (Patentbl. **20.** 422. DRP. 102618. 12/6. 98.)

Friedrich Fischbach, Wiesbaden, *Verfahren zur Herstellung verwebbarer und verstickbarer Papierfäden.* Die bisher z. B. in Ostasien für Handwebereien und Stickereien verwendeten Papierfäden sind nur auf einer Seite vergoldet und eignen sich daher nicht für die abendländische Weberei und Stickerei, welche beliebig drehbare oder aufliegende Fäden verlangen. Gemäfs vorliegendem Verf. wird in der Bütte zweckentsprechend gefärbtes, festes, pergamentartiges Papier beiderseitig mit einem Überzug von Metall versehen und in schmale Streifen oder Fäden von z. B. 0,2 mm Breite geschnitten. Die Fäden werden aufgespult, etiquettiert und nach ihrer Länge und Festigkeit oder Tragkraft signiert. (Patentbl. **20.** 362. DRP. 102739. 23/8. 98.)

Appretieren, Färben. **Otto Pastor & Co.**, Krefeld, *Verfahren zur Herstellung reliefartiger Muster auf Geweben ohne Pressung.* (Patentbl. **20.** 370. DRP. 102178. 20/7. 97.)

Buch u. Landauer, Berlin, *Einbad-Schwarzfärbeverfahren unter Anwendung von Eisenoxydoxalat, Kupferoxalat und Blauholz.* In dem bekannten Einbad-Schwarzfärbeverf., bei welchem Blauholzextrakt, Eisen- und Kupfersulfat und Oxals. benutzt wird, soll, um die schädliche B. des Ndd. von oxalsaurem Eisenoxydul zu verhüten, welche noch dazu ein beträchtliches Abschmutzen oder Rufsen des Gewebes zur Folge hat, das Eisenoxydulsalz durch das Eisenoxydoxalat ersetzt werden, welches ll. ist und auch das Ferro- u. Cuprooxalat sehr leicht auflöst, so dafs das Färbebad ganz klar bleibt. (Patentbl. **20.** 370. DRP. 102313. 19/5. 97.)

Fritz Dopp, sen., Berlin, *Verfahren zum Feuerfest- und Wasserdichtmachen von Gespinnsten oder Geweben.* Die Gespinste oder Gewebe werden mit einem Überzug eines dickflüssigen Gemisches aus Glycerin und pulverisiertem Asbest oder Graphit oder einem anderen feuerbeständigen Mineral versehen und entweder vorher mit Leinölfirnis getränkt oder nachher mit Ölfarbe gestrichen. (Patentbl. **20.** 370. DRP. 102314. 21/11. 97.)

Oswald Hoffmann, Neugersdorf i. S., *Vorrichtung zum Mercerisieren von Garnen in Kettenstrangform.* Um das Einschrumpfen des Materials zu verhindern, wird das Garn von einer Trommel in Schraubenlinien ab- u. nach dem Durchlaufen der Bäder auf dieselbe oder eine andere Trommel wieder aufgewickelt. (Patentbl. **20.** 349. DRP. 102548. 19/10. 97.)

Fr. Gebauer, Charlottenburg, *Walze für Appreturmaschinen.* Diese Walze für Appreturmaschinen, z. B. Kalander, wird dadurch wohlfeiler hergestellt, dafs der um die Axe liegende innere Kern aus billigem Material, z. B. Holzwolle (Scheiben), und nur die äufsere Belagschicht aus dem erforderlichen kostspieligen Material, Baumwolle, Papier etc., besteht. (Patentbl. **20.** 410. DRP. 102550. 17/6. 98.)

Stückfärberei Zürich, Zürich, *Verfahren zum streifigen Buntfärben gewebter Stoffe in regenbogenartiger Schattierung.* Das Verf. besteht darin, dafs mittels einer Reihe von Dampfrohren aus einer Reihe von offenen Behältern verschiedene Farblsgg. derart angesaugt, zerstäubt und auf den wandernden Stoff ausgesprüht werden, dafs sich die Grundflächen der benachbarten Sprühkegel in der Stoffbahn überschneiden, wodurch ein allmählicher Übergang der Farbtöne erhalten wird. (Patentbl. **20.** 410. DRP. 102659. 18/2. 98.)

Schlufs der Redaktion: den 10. Juli 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 5. 2. August.

Organische Chemie.

Christian Göttig, *Über die Bedeutung der Chloralkalien bei der Absorption des Phosphorwasserstoffs und ein hierauf basiertes Reinigungsverfahren für rohes Acetylen.* Der Vf. giebt eine Übersicht über die gebräuchlichsten *Verfahren zur Entfernung des Phosphorwasserstoffs aus dem Rohacetylen* u. teilt dann mit, daſs ein Zusatz von Chloralkalien zu den verwendeten Metallsalzlsgg. die Wirkung derselben um das 4—5-fache erhöht. Während eine Lsg. von 100 g $Fe_2(NO_3)_6$, 10 g $CuSO_4$, 10 g $Hg(NO_3)_2$ und 20 g Salpetersäure der D. 1,2 in 1000 g W. etwa 600 ccm Acetylen reinigte, genügte dieselbe Fl. nach Zusatz von 40% einer 20%ig. KCl-Lsg. für etwa 2600 ccm Gas; diese Mischungen erhöhten ihre Wirksamkeit noch auf mehr als das Doppelte, als die Salpeters. aus ihnen fortgelassen wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1879—82. 10/7. [21/6.] Berlin.) STELZNER.

Fréd. Swarts, *Über einige Fluorbromderivate mit C_2.* (III. Mitteilung.) Das *Trifluordibromäthan*, $C_2F_3Br_2H$, farblose, nicht verbrennliche Fl., unl. in W., entsteht in gröſseren Mengen bei der Einw. von 2 Mol. Antimonfluorür auf 3 Mol. Tetrabromfluoräthan und Brom bei etwa 130°. D^{14}. 2,254 05; Kp_{760}. 76,5°, statt, wie früher (Bull. Acad. roy. Belgique **34**. 307; C. **97**. II. 1098) angegeben, 82°; Refraktionsindex bei 14° 1,414 47. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in ähnlicher Weise, wie l. c. für das Tribromdifluoräthan beschrieben ist, liefert das Trifluordibromäthan das *Trifluoräthylen*, C_2F_3H, ein farbloses Gas, unl. in W., wl. in A., l. in Ä., Kp. —51°; D. des bei —78° mittels eines Gemisches von Ä. und CO_2 verflüssigten Gases 1,26. Dasselbe greift Glas in der Kälte nicht an, oxydiert sich nur langsam an der Luft und absorbiert Brom unter Rückbildung von Trifluordibromäthan.

Mit Natrium-, resp. Kaliumäthylat reagiert Trifluordibromäthan schon in der Kälte; von den dabei entstehenden Reaktionsprodd. isolierte Vf. I. den *Trifluorbromäthyläther*, $C_2F_3BrH \cdot OC_2H_5$, farblose, bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, $D^{10,5}$. 1,6121, Kp. 105—107°, Refraktionsindex bei 10,5° 1,379 38; u. II. ein durch geringe Mengen von *Difluorbromäthylen* und *Trifluordibromäthan* verunreinigtes Gas, das sich als *Trifluorbromäthylen*, C_2F_3Br, erwies. In gröſseren Mengen erhielt Vf. dasselbe, als er statt des Alkoholats ein Gemisch von Kaliumacetat und -carbonat auf eine alkoh. Lsg. des Trifluordibromäthans wirken lieſs; zu seiner Reinigung wurde das rohe Trifluorbromäthylen mittels Brom in Tribromtrifluoräthan verwandelt u. daraus wieder mittels Zinkstaub regeneriert. Das *Trifluorbromäthylen*, farbloses Gas, D^{-18}. 1,89, Kp. —2,5°, unl. in W. und H_2SO_4, ll. in A., Ä. und Chlf., oxydiert sich energisch an der Luft und verursacht dabei leicht Explosionserscheinungen; seine alkoh. Lsg. hält sich in einer N-, resp. CO_2-Atmosphäre u. scheint bei der Oxydation neben HF einen an seinem pfefferminzartigen Geruch erkennbaren *Äthyläther* einer *Trihalogenessigsäure* zu liefern. — *Trifluortribromäthan*, $C_2Br_3F_3$, farblose, campherartig riechende Fl., D^7. 2,566 56, Kp. 117°, Refraktionsindex 1,4666.

Das Trifluordibromäthan gewann Vf. ferner noch durch Erhitzen von Difluordibromäthan mit Brom bei Ggw. von Jod in Einschmelzröhren auf ca. 180°. Daneben bildete sich *Difluortribromäthan*, Kp. 145,5° (s. Bull. Acad. roy. Belgique **34**. 307;

C. **97**. II. 1098), u. ein fester, krystallinischer Rückstand, bestehend aus *Pentabromfluoräthan* und *Tetrabromdifluoräthan.*

Die Konstitution des Trifluordibromäthans zu $CBrF_2 \cdot CHBrF$ folgt aus seinem Verhalten gegen Zink, wobei Trifluoräthylen, $CF_2{=}CHF$, entsteht. Dem Trifluorbromäthylen kommt die Formel $CBrF{=}CF_2$, dem daraus dargestellten Trifluortribromäthan die Formel $CBr_2F{-}CF_2Br$ zu; die Konstitution des Trifluorbromäthers konnte noch nicht ermittelt werden.

Zum Schlufs macht Vf. noch einmal auf das schon früher betonte und durch die neuen Verss. bestätigte analoge Verhalten der Fluorbromderivate mit den Chlorobromderivaten aufmerksam u. weist auf die Regelmäfsigkeit der Kp.-Differenzen der bisher dargestellten Fluorbromderivate hin. (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **37**. 357 bis 383. Gent. Univ.) Roth.

C. Istrati und **A. Ostrogovich**, *Über das Cerin und Friedelin.* Aus Kork erhielten Vff. durch Extraktion mit Chlf. 7,85%, mit A. 9,33% einer bräunlichen Substanz, die durch mehrfaches Umkrystallisieren aus A. farblose, an Chininsulfat erinnernde Krystalle, F. 248—250°, leichter l. in Chlf. als in A., von der Zus. $C_{24}H_{84}O_2$ lieferte. Man nannte diesen Körper „Friedelin"; er ist identisch mit der 1815 von Chevreul aus Kork durch A. extrahierten, von ihm Cerin genannten Substanz. Es ist den Vff. gelungen, diesen Körper durch häufiges Umkrystallisieren aus Chlf. in einen leichter l., das *Friedelin*, und einen schwerer l., das *Cerin*, zu scheiden. — Cerin: $C_{27}H_{44}O_2$, weifse, seidenglänzende Krystalle aus Chlf., F. 234 bis 234,5° (korr.), zl. in Chlf., Bzl., wl. in A. und Essigäther, swl. in Ä. 1 g löst sich in 89 ccm sd. u. 302 ccm k. (23°) Chlf., in 429 ccm sd. u. 1353 ccm k. (26°) 99%ig. A. Der Wert für $[\alpha]_D$ schwankt mit der Konzentration der Lsg., er betrug bei 24° —84,69° für eine gesättigte, 0,3306%ige, u. —81,20° für eine übersättigte, 0,431%ige Chloroformlsg. — Friedelin: $C_{43}H_{70}O_2$, lange, weifse, sehr glänzende, abgeplattete Nadeln aus A., F. 263—263,5° (korr.), in den betreffenden Lösungsmitteln leichter l. als Cerin. 1 g löst sich in 3,5 ccm sd., in 8,6 ccm k. (23°) Chlf., in 264 ccm sd. und 1982 ccm k. (21°) 99%ig. A. $[\alpha]_D$ bei 24° = —48,72° in 0,821%ig. Chloroformlsg. Von den beiden Farbenrkk., die Thoms für das Cerin angiebt (Pharm. Centr.-H. **39**. 699; C. **98**. II. 1102), konnten Vff. nur die erstere beim Cerin u. Friedelin erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1581—84. [26/3.*] Bukarest. Chem. Lab. d. Univ.) Düsterbehn.

O. Loew, *Einige neue Hexosazone aus Glycerin und Formaldehyd.* I. *Morfosazon.* Die mittels Brom und Soda aus Glycerin gewonnene Rohglycerose ist nach Fischer und Tafel ein Gemenge von Dioxyaceton und Glycerinaldehyd. Aus einem solchen Gemenge können aber im ganzen acht strukturisomere Zucker entstehen, nämlich drei aus 2 Mol. Glycerinaldehyd, vier aus je 1 Mol. Dioxyaceton u. Glycerinaldehyd einer aus 2 Mol. Dioxyaceton. Vf. hat die Bedingungen der Kondensation abgeändert, um zu neuen Kondensationsgemischen zu kommen. 70 g Glycerin, 400 g krystallisierte Soda in 400 g W. wurden unter guter Kühlung mit 100 g Brom in vier Portionen versetzt, nach 12-stünd. Stehen die von dem ausgeschiedenen Dicarbonat abgegossene Fl. mit dem gleichen Vol. W. verd., eine Minute auf 75° erwärmt, dann durch mehrstündiges Erwärmen auf 55° kondensiert. Sobald eine abgekühlte Probe der Mischung mit Essigs. und essigsaurem Phenylhydrazin binnen 5 Min. keine starke Trübung mehr giebt, ist die Kondensation beendet. Nach Zusatz von Essigs., 30 g HCl-Hydrazin und essigsaurem Na wurde nach 15 Min. von geringen Ausscheidungen abfiltriert und mehrere Stunden auf 70° erwärmt. Das erhaltene äufserst voluminöse Osazon ist in A., wie in Ä. fast völlig l. Die in wenig A. gel., mit h. W. versetzte und heifs filtrierte M. giebt sehr voluminöse, hellgelbe Krystalle, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, F. 157°, unter Sinterung einige Grade vorher, ll. in A., Ä.,

Aceton, Essigäther, selbst in der Kälte, weniger ll. in Chlf., Terpentinöl, Bzl., noch schwieriger in PAe., l. im 400-fachen Gewicht sd. W. Hieraus scheidet es sich sehr charakteristisch in äufserst dünnen, langen Fäden aus, die eine verfilzte, viel W. wie ein Schwamm festhaltende M. bilden, durch Ä. leicht auszuschütteln. Im F. steht das neue Osazon dem β-Akrosazon nahe, unterscheidet sich von diesem aber durchaus in Krystallhabitus und Löslichkeitsverhältnissen, da jenes in Ä. u. Bzl. swl. ist.

In den Löslichkeitsverhältnissen ähnelt es dem Formosazon, um das anzudeuten, der Name Morfosazon. Vf. stellte zum Vergleich *Formosazon* dar durch Kondensation einer 3%ig. Formaldehydlsg. mit CaO bei Zimmertemperatur. Das unter gleichen Verhältnissen aus Wasser umkrystallisierte Formosazon zeigt lange, starre Nadeln, F. nicht über 145°, sich viel weniger verfilzend. Kondensiert man bei 40 bis 50°, so entsteht Morfosazon, ebenso, wenn man eine 10%ig. Formaldehydlsg. mit Kalkhydrat gut schüttelt, nach kurzem Stehen filtriert, 8—9% 95%ig. A. zusetzt u. auf dem Wasserbade erwärmt, sobald sich die geringste Gelbfärbung zeigt, k. W. eingiefst, gut kühlt, mit Schwefels. bis zur spurenweise sauren Rk. versetzt und bei 50—55° zur Sirupkonsistenz eindampft. Der gebildete Zucker wird durch starken A. ausgezogen, durch Ä. gefällt. Nach der Reinigung erhält man Morfosazon, F. 157°, mit genau den gleichen Eigenschaften, wie aus Glycerin.

Wird die Kondensation des Formaldehyds bei noch höherer Temperatur vorgenommen, indem man eine 3%ig. Lsg. bei 15—20° mit CaO sättigt, zum Filtrat das gleiche Vol. Formaldehyd zugiebt und auf 80° erwärmt, mit Ä. extrahiert und aus sd. W. umkrystallisiert, so erhält man ein *Osazon*, F. 167°, kugelige Aggregate kurzer Nadeln, weniger ll. in Ä. und kochendem W. als Formosazon, zll. in Essigäther, Aceton, absol. A. Es scheint mit keinem bekannten Osazone übereinzustimmen, ein Vergleich mit dem von FENTON (J. Chem. Soc. London **71**. 379; C. **97**. I. 804) durch Kondensation von Glykolaldehyd erhaltenen Zucker wäre erwünscht. Dessen Osazon hatte F. 168—170°.

II. *Lycerosazon*. Wird die, wie oben beschrieben, hergestellte Rohglycerose mit Essigs. angesäuert, so tritt auf Zusatz von CaO eine auffällig rasche Kondensation ein, die bei 20° in 4 Stdn., bei 82° in 5 Min. beendet ist. Das hieraus gewonnene Osazon wird nach Auskochen durch Bzl. in sd. Toluol gel., scheidet sich beim Erkalten in kleinen Sphärokrystallen aus, diese werden mit dem 100-fachen Gewicht W. ausgekocht, das Ungel. aus viel sd. W. umkrystallisiert, in Essigäther gel., die Lsg. mit Toluol bis zur Trübung versetzt, die erhaltenen Krystalle nach Auskochen mit Chlf. aus sd. Wasser umkrystallisiert. Man erhält ein einheitliches Hexosazon, F. 152°, weniger l. in Ä., Chlf., Bzl. als Formosazon, ll. in Methyl- u. Äthylalkohol, Essigäther und Aceton, weniger leicht in Chlf., ferner in seinem 450-fachen Gewicht sd. W. und dem 9800-fachen kaltem W. Von β-Akrosazon durch Krystallform, F. u. leichtere Löslichkeit in Ä. leicht zu unterscheiden. Sehr charakteristisch ist der Krystallhabitus, Wetzsteinform oder Spindeldurchschnitt. Gut ausgebildete Krystalle dieses Osazons bilden Prismen mit zugespitzten Enden, von dem ähnlichen Glycerosazon durch F., Löslichkeit in sd. W. u. Verhalten zu starker HCl zu unterscheiden. Durch HCl B. von salzsaurem Phenylhydrazin und eines Osons, beim Kochen rasch Huminbildung, während Glycerosazon verharzt und keine Huminbildung zeigt. Der gewählte Name soll die Ähnlichkeit mit Glycerosazon andeuten.

Wird die nach FISCHER und TAFEL hergestellte Rohglycerose mit dem halben Vol. 40%ig. Formaldehyds gemischt, mit Kalkmilch behandelt, filtriert und einige Zeit erwärmt, so erfolgt Kondensation, aber ohne Gelbfärbung. Das Produkt giebt kein Osazon, beim Kochen mit HCl sofort starke Huminbildung. Möglicherweise liegt hier eine acetalartige Verb. eines Zuckers mit Formaldehyd vor. Bei der Verdünnung der Mischung vor der Kondensation bildet sich das Prod. nicht. (Chem.-Ztg. **23**. 542—43. u. 566—67. 28/6. u. 5/7. Washington.) WOY.

D. Vorländer u. **R. von Schilling**, *Molekulargewichtsbestimmungen von Natriummalonester und -acetessigester.* Wie zahlreiche Molekulargewichtsbestimmungen, welche in der Art ausgeführt wurden, dafs die Siedepunktserhöhung alkoh. Lsgg. des Esters + der berechneten Menge Na-Alkoholat bestimmt wurde, gezeigt haben, sind *Mononatriummalonester* und *-acetessigester* auch in alkoh. Lsg. beständig; die *Dinatriumverbindungen* dagegen sind als solche in der alkoh. Fl. nicht enthalten, sie scheinen vielmehr in Mischungen von Na-Alkoholat und Mononatriumverb. zerfallen zu sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1876—77. 10/7. [26/6.] Chem. Inst. d. Univ. Halle a/S.)

Stelzner.

W. Dieckmann, *Über die Kondensation von Oxalester mit Estern der Glutarsäurereihe.* Im Anschlufs an seine Synthese des 1,2-Diketopentamethylen-3,5-dicarbonsäureesters (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 965; C. **94**. I. 995) hat der Vf. die Kondensation des Oxalesters mit alphylierten Glutarsäureestern durchgeführt; da die Rk. nur bei solchen substituierten Glutarss. in der gewünschten Richtung verläuft, welche die beiden Methylengruppen in α-Stellung zu den Carboxylen intakt enthalten und die Alkyldiketopentamethylendicarbonester meist sehr glatt entstehen und sich durch grofses Krystallisationsvermögen auszeichnen, so dürfte sich die Kondensation mit Oxalester in gewissen Fällen zur Entscheidung der Frage verwerten lassen, ob eine α- oder eine β-Alphylglutars. vorliegt. — Zur Ausführung der Rk., welche sich nach dem Schema:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}CH_2\cdot COOR\\CH_2\cdot COOR\end{matrix} + \begin{matrix}RO\cdot OC\\RO\cdot OC\end{matrix} = \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}CH(COOR)\cdot CO\\CH(COOR)\cdot CO\end{matrix} + 2R\cdot OH$$

vollzieht, übergiefst man 2 Mol.-Gew. alkoholfreies Na-Äthylat mit absol. Ä. und 1 Mol.-Gew. Oxalester, digeriert kurze Zeit, fügt 1 Mol.-Gew. des Glutarsäureesters hinzu, kocht bis zur Lsg., destilliert den Ä. ab, erwärmt den Rückstand allmählich auf 120—130° und zerlegt mit verd. Schwefels. Die meist zu 80% und mehr der Theorie erhaltenen Ester besitzen stark saure Eigenschaften, sind wl. oder unl. in W., wl. in Ä. und k. A., leichter l. in h. A., Bzl. und namentlich $CHCl_3$; $FeCl_3$ färbt ihre alkoh. Lsgg. bräunlichrot bis violett. — *4-Methyl-1,2-diketopentamethylen-3,5-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{12}H_{16}O_6$. Prismatische Kryställchen aus A.; F. 108°; giebt mit o-Phenylendiamin in Ä. ein *Phenazinderivat*, $C_{18}H_{20}N_2O_4$, das sich aus A. in dicht verwobenen, gelben Nadeln vom F. 160—161° abscheidet, deren Lsgg. grünblau fluoreszieren und die von konz. HCl oder H_2SO_4 mit leuchtend roter Farbe aufgenommen werden, welche auf Zusatz von W. verschwindet. — *4-Phenyl-1,2-diketopentamethylen-3,5-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{17}H_{18}O_6$. Krystalle. — Die Kondensation der β-β-Dimethylglutarsäure mit Oxalester verläuft, besonders bei Anwendung ihres Diäthylesters, wenig glatt. — Der *4,4-Dimethyl-1,2-diketopentamethylen-3,5-dicarbonsäurediäthylester*, $C_{13}H_{18}O_6$, krystallisiert aus A. und schm. bei 96°; der zugehörige *Dimethylester*, $C_{11}H_{14}O_6$, zeigt, aus Methylalkohol umkrystallisiert, den F. 117° und giebt mit o-Phenylendiamin ein Phenazinderivat, das sich aus Holzgeist in gelben Blättchen vom F. 187—188° abscheidet. — Diese beiden Ester beanspruchen deshalb ein besonderes Interesse, weil durch die Reduktion der Carbonylgruppen derselben (Al-Amalgam scheint hierzu geeignet zu sein) eine S. entstehen sollte, welche die Konstitution der Norcamphers. — nach Bredt's Formulierung — besitzen und vermutlich mit der Pyrocampher- oder Camphopyrsäure von Marsh und Gardner (J. Chem. Soc. London **69**. 74; C. **96**. I. 305) identisch sein würde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1930—35. 10/7. [30/6.] Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss. München.)

Stelzner.

Carl Neuberg, *Zur Erkennung und Bestimmung des Formaldehyds.* Zur qualitativen und quantitativen Ermittelung des *Formaldehyds* eignet sich besonders das

Hydrazon, welches dieser Aldehyd mit dem zuerst von E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 891) dargestellten, später von ARHEIDT (LIEBIG's Ann. **239**. 208; C. **87**. 951) weiter untersuchten *p-Dihydrazinodiphenyl*, $NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$, giebt. Das *Methylendiphenylendihydrazon*, $CH_2 : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH_2$, fällt als gelber, aus feinen Nädelchen bestehender Nd. aus, wenn man verd. Lsgg. der Komponenten auf 50—60° erwärmt; das Prod. ist nur spurenweise in Aceton l., unl. dagegen in anderen organischen Solvenzien, sowie kohlensauren und ätzenden Alkalien; durch Mineralss. und starke Essigs. wird es bald zers.; bei 166° färbt es sich orange, sintert bei 202°, schm. unscharf bei 220° zu einer rotbraunen M. und zers. sich langsam bei 240°. Sind neben Formaldehyd noch andere Ketone u. Aldehyde zugegen, so fällt man in verd.-alkoh. Lsg. und kocht nötigenfalls den Nd. mit starkem A. aus, bis er rein gelb erscheint. Die Schärfe der Probe geht etwa bis zu einer Verdünnung 1 : 8000; vor der noch empfindlicheren Phloroglucinprobe von JORISSEN (J. Pharm. Chim. **1897**. 167; C. **98**. I. 637) und der Resorcinprobe von LEBBIN (Pharm. Ztg. **42**. 18; C. **97**. I. 270) besitzt sie den Vorzug, daſs durch die Ggw. von Furfurol ein Irrtum nicht veranlaſst werden kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1961—64. 10/7. [29/6.] Chem. Lab. d. pathol. Inst. Berlin.) STELZNER.

H. Beckurts, *Beiträge zur Kenntnis der Ureïde und der acidylierten Carbaminsäureester*. Vf. giebt eine kurze Übersicht über die Ergebnisse einer Reihe von Arbeiten (vgl. die folg. Reff.) auf dem Gebiete der Ureïde und Carbaminsäurederivate. Studiert wurde die Einw. von benzol- und p-toluolsulfinsauren Alkalisalzen, Kaliumsulfhydrat, Rhodankalium, aromatischen Aminen und Phenylhydrazin auf die Chloracetylderivate der Urethane und Harnstoffe. (Arch. der Pharm. **237**. 285—88. 30/6. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. Herzogl. techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

G. Frerichs, *Über die Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen auf Chloracetylurethane und Chloracetylharnstoffe*. Die im folgenden beschriebenen Phenyl- und p-Tolylsulfonacetylverbb. des Äthyl-, Isobutyl- und Amylurethans, sowie des Harnstoffes und Methylharnstoffes werden durch Einw. von benzol-, bezw. p-toluolsulfins. Na auf die Chloracetylverbb. der Urethane und Harnstoffe erhalten. Es sind gut krystallisierende, meist in W. fast unl., in Ä. leichter l. Körper, die durch Alkalien leicht in ihre Komponenten zerlegt werden. Die Chloracetylverbb. werden ihrerseits durch Einw. von Chloracetylchlorid auf die betreffenden Urethane und Harnstoffe dargestellt. — *Chloracetyläthylurethan*, $CO(OC_2H_5)(NHCOCH_2Cl)$, kleine, farblose Krystalle aus A., F. 129°, zwl. in Ä., Essigäther, Eg. u. A., leichter l. in h. W. und h. A. — *Phenylsulfonacetyläthylurethan*, $CO(OC_2H_5)(NHCOCH_2SO_2C_6H_5)$, rosettenartig gruppierte, nadelförmige Krystalle aus W., F. 69°. — *p-Tolylsulfonacetyläthylurethan*, $CO(OC_2H_5)(NHCOCH_2SO_2C_7H_7)$, kleine, farblose Krystalle aus W., F. 103°. — *Chloracetylisobutylurethan*, $CO(OC_4H_9)(NHCOCH_2Cl)$, glänzende, schuppenförmige Blättchen, F. 72°, ll. in A., Ä., Essigäther und Eg., fast unl. in k. W. — *Phenylsulfonacetylisobutylurethan*, $CO(OC_4H_9)(NHCOCH_2SO_2C_6H_5)$, farbl. Nadeln aus verd. A., F. 81°. — *p-Tolylsulfonacetylisobutylurethan*, $CO(OC_4H_9)(NHCOCH_2SO_2C_7H_7)$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 89°. — *Chloracetylamylurethan*, $CO(OC_5H_{11})(NHCOCH_2Cl)$, lange, glänzende Nadeln aus 30%ig. A., F. 68°, verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Chloracetylisobutylurethan. — *Phenylsulfonacetylamylurethan*, $CO(OC_5H_{11})(NHCOCH_2SO_2C_6H_5)$, lange, glänzende, spröde Nadeln aus verd. A., F. 73,5°. — *p-Tolylsulfonacetylamylurethan*, $CO(OC_5H_{11})(NHCOCH_2SO_2C_7H_7)$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 83°. — *Phenylsulfonacetylharnstoff*, $CO(NH_2)(NHCOCH_2SO_2C_6H_5)$, weiche, seidenglänzende Nadeln, F. 225°; der Staub reizt die Schleimhäute. — *p-Tolylsulfonacetylharnstoff*, $CO(NH_2)(NHCOCH_2SO_2C_7H_7)$, weiche, seidenglänzende Nadeln, F. 223—224°. — *Chloracetylmethylharnstoff*, $CO(NHCH_3)(NHCOCH_2Cl)$, farblose Nadeln aus A., F. 205° unter Zers., wl. in A., fast unl. in

W., leichter l. in h. A., reizt die Haut in hohem Grade. — *Phenylsulfonacetylmethylharnstoff*, $CO(NHCH_3)(NHCOCH_2SO_2C_6H_5)$, farblose Nadeln aus A., F. 207°. — *p-Tolylsulfonacetylmethylharnstoff*, $CO(NHCH_3)(NHCOCH_2SO_2C_7H_7)$, farblose Nadeln, F. 220°.

Die vorstehend aufgezählten Phenyl- und p-Tolylsulfonacetylverbb. werden durch Erhitzen mit wss. Natronlauge gemäſs folgenden Gleichungen:

$$CO(OC_2H_5)(NHCOCH_2SO_2C_6H_5) + NaOH =$$
$$CH_2SO_2C_6H_5COONa + CO(OC_2H_5)(NH_2)$$
$$CO(OC_2H_5)(NH_2) + 2NaOH = NH_3 + C_2H_5OH + Na_2CO_3$$

und durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Sinne der folgenden Gleichungen:

$$CO(NHCH_3)(NHCOCH_2SO_2C_7H_7) + KOH =$$
$$CO(NHCH_3)(NH_2) + CH_2SO_2C_7H_7COOK$$
$$CH_2SO_2C_7H_7COOK + KOH = CH_3SO_2C_7H_7 + K_2CO_3$$
$$CO(NHCH_3)(NH_2) + 2KOH = NH_3 + CH_3NH_2 + K_2CO_3$$

gespalten. Eine teilweise Spaltung in Urethan u. Phenyl-, bezw. Tolylsulfonessigs. vollzieht sich durch alkoh. Kali bereits in der Kälte. (Arch. der Pharm. **237**. 288 bis 299. 30/6. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. der Herzogl. techn. Hochschule.)

Düsterbehn.

G. Frerichs, *Über die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat und Kaliumrhodanat auf Chloracetylurethane und Chloracetylharnstoffe.* (Vgl. vorstehende zwei Reff.) Die nachstehend beschriebenen Verss. wurden in der Absicht angestellt, Verbb. des Restes der Thioglykols., CH_2SHCO, mit den Urethanen und Harnstoffen darzustellen, doch gelang dies weder durch Einw. von KHS auf die Chloracetylverbb., einerlei, ob die Lsg. der Chloracetylverb. der KHS-Lsg. zugesetzt oder umgekehrt verfahren wurde — es entstanden nur Derivate der Thiodiglykols. —, noch durch Einw. von KCNS auf dieselben. — Einw. von KHS auf Chloracetylurethane: *Thiodiglykolyldiäthylurethan*, $\begin{matrix}CO(OC_2H_5)NHCOCH_2\\CO(OC_2H_5)NHCOCH_2\end{matrix}>S$, glänzende Blättchen aus A., F. 187° unter Bräunung, wenig l. in A., unl. in W. — *Thiodiglykolyldiisobutylurethan*, $\begin{matrix}CO(OC_4H_9)NHCOCH_2\\CO(OC_4H_9)NHCOCH_2\end{matrix}>S$, groſse, glänzende Blättchen aus verd. A., F. 127°, ll. in h. A., unl. in W. — *Thiodiglykolyldiamylurethan*, $\begin{matrix}CO(OC_5H_{11})NHCOCH_2\\CO(OC_5H_{11})NHCOCH_2\end{matrix}>S$, F. 137,5°, gleicht im übrigen der Isobutylverb. — Einw. von KHS auf Chloracetylharnstoffe: *Thiodiglykolyldiharnstoff*, $\begin{matrix}CO(NH_2)NHCOCH_2\\CO(NH_2)NHCOCH_2\end{matrix}>S$, weiſses, amorphes Pulver, zers. sich, ohne zu schm., unl. in allen Lösungsmitteln, F. in Natronlauge unter Zers. — *Thiodiglykolyldimethylharnstoff*, $\begin{matrix}CO(NHCH_3)NHCOCH_2\\CO(NHCH_3)NHCOCH_2\end{matrix}>S$, gleicht dem vorigen.

Einw. von KCNS auf Chloracetylurethane: Läſst man 10 g Chloracetyläthylurethan auf 6 g KCNS, gel. in 50 ccm A., nur 10 Min. auf dem Wasserbade einwirken, so fällt auf Zusatz von Wasser zur k. Fl. *Isorhodanacetyläthylurethan*, $CO(OC_2H_5)(NHCOCH_2NCS)$, als weiſses, krystallinisches Pulver aus, das sich aus Lg. mit 10% Essigäther in zu Warzen und Büscheln vereinigten Nadeln, aus W. in federartigen, farblosen Krystallen vom F. 86°, ll. in A., Ä. und Essigäther, schwerer l. in W., l. in Laugen und NH_3 mit intensiv roter Farbe, ausscheidet. Wird die Erhitzung längere Zeit fortgesetzt, so lagert sich die Isorhodanverb. in das *normale Rhodanacetyläthylurethan*, $CO(OC_2H_5)(NHCOCH_2SCN)$, um, das ebenfalls durch einstündiges Kochen einer wss. Lsg. der Isorhodanverb. vom F. 86° entsteht. Kleine, weiſse, aus äuſserst feinen Nadeln bestehende Warzen aus A. oder W., F. 174°,

bräunen sich bei 160°, wl. in A. und Essigäther. Mit Natronlauge erhitzt, liefert die n. Rhodanverb. Thioglykols., $CH_2SHCOOH$ (vergl. CLAESSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1347; C. **77**. 626). Die Isorhodanverb. löst sich, wie oben erwähnt, mit intensiv dunkelrotgelber Farbe in Natronlauge; die Lsg. entwickelt beim Ansäuern mit HCl reichliche Mengen von H_2S, der S ist in dieser Verb. also nur locker gebunden. — *Isorhodanacetylamylurethan*, $CO(OC_5H_{11})(NHCOCH_2NCS)$, grofse, glänzende Blättchen, F. 58°, ll. in A., fast unl. in W. — *Rhodanacetylamylurethan*, $CO(OC_5H_{11})(NHCOCH_2SCN)$, grofse, glänzende Blättchen aus verd. A., F. 147°; beide Verbb. werden in gleicher Weise wie die Äthylurethanderivate dargestellt.

Einw. von KCNS auf Chloracetylharnstoffe: Beim Erhitzen von 30 g Chloracetylharnstoff mit einer Lsg. von 25 g KCNS in 500 ccm A. am Rückflufskühler entstanden drei Prodd.: 1. *Thiohydantoin*, $C_3H_4N_2SO$, 2. *Allophansäureäthylester*, $CO(NH_2)(NHCOOC_2H_5)$ u. 3. *Rhodanacetylharnstoff*, $CO(NH_2)(NHCOCH_2SCN)$, mkr. verfilzte Nädelchen aus h. W., zers. sich ohne zu schm., fast unl. in W. und den üblichen organischen Lösungsmitteln, liefert beim Verseifen mit Natronlauge Thioglykols. Die B. dieser drei Körper geht vermutlich in folgender Weise vor sich: Zuerst entsteht aus Chloracetylharnstoff und KCNS intermediär Isorhodanacetylharnstoff, $CO(NH_2)(NHCOCH_2NCS)$. Ein Teil desselben verwandelt sich durch molekulare Umlagerung in normalen Rhodanacetylharnstoff, $CO(NH_2)(NHCOCH_2SCN)$, während die Hauptmenge der Isorhodanverb. durch Abspaltung von Cyans. CONH und gleichzeitiger Umlagerung der NCS-Gruppe in Thiohydantoin übergeht. Die abgeschiedene Cyans. bildet mit dem als Lösungsmittel vorhandenen A. zunächst Urethan und mit diesem sofort weiter Allophansäureäthylester. (Fortsetzung folgt.) (Arch. der Pharm. **237**. 300—20. 30/6. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. Herzogl. techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

S. Tanatar, *Zur Frage betreffs der Umwandlung des Trimethylens in Propylen.* Als Ergänzung seiner letzten Mitteilung über diesen Gegenstand (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 702; C. **99**. I. 925) teilt der Vf. mit, dafs die Umwandlung des *Trimethylens*, $CH_2{<}\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}$, in *Propylen*, $CH_3\cdot CH : CH_2$, am schärfsten bewiesen werden kann, indem man das aus dem Erhitzungsrohr austretende Gas rasch (6—7 l pro Stunde) durch abgekühltes Brom leitet; hierbei bleibt fast alles Trimethylen unverändert, während das Propylen vollständig in sein Dibromid übergeht. Wurde zu stark erhitzt, so kann das Propylenbromid mit etwas Äthylenbromid verunreinigt sein. — Indem der Vf. das aus den Absorptionsgefäfsen austretende Gas noch mehrmals erhitzte, gelang es ihm, fast alles Trimethylen in Propylen überzuführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1965—67. 10/7. [16/6.] Chem. Lab. d. Univ. Odessa.) STELZNER.

V. Thomas, *Wirkung des Eisenchlorids und -bromids auf einige aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Halogensubstitutionsprodukte.* Aus dem Reaktionsprod. der Einw. von wasserfreiem $FeCl_3$ auf p-Dibrombenzol (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 184; C. **98**. II. 476) konnte Vf. aufser Monobrompentachlorbenzol weitere drei Chlorbromderivate isolieren, von denen das *p-Chlorbrombenzol*, F. 67°, bereits beschrieben ist, während zwei *Monobromtrichlorbenzole*, $C_6H_2Cl_3Br$, F. 93° und 138°, feine, leicht sublimierbare Nadeln, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, noch nicht bekannt sind. — Vf. hat weiter die Einw. des Eisenchlorids auf die Jod-KW-stoffe, desgleichen die des Eisenbromids auf die KW-stoffe und deren Chlor- u. Jodderivate studiert. Die Einw. des Eisenchlorids auf die Jod-KW-stoffe entsprach vollkommen derjenigen auf die korrespondierenden Bromderivate. Aus Jodbenzol erhält man leicht *p-Chlorjodbenzol* und bei energischer Chlorierung alle Glieder der Reihe $C_6H_{(5-n)}Cl_nJ$, aus höher jodierten KW-stoffen, hier unter Jodabscheidung, eine Reihe von Chlorjodderivaten, die stets nur 1 Atom J enthalten.

In gleicher Weise, wie Eisenchlorid, reagiert auch das Bromid auf Bzl. u. Toluol, doch ist die Rk. hier weniger energisch und muſs, um vollständig zu werden, durch bedeutend stärkere Wärmezufuhr unterstützt werden. Die Einw. des $FeBr_3$ auf die Chlorbenzole vollzieht sich leicht. Chlorbenzol liefert z. B. nach der Gleichung:

$$C_6H_5Cl + Fe_2Br_6 = C_6H_4BrCl + Fe_2Br_4 + HBr$$

p-Chlorbrombenzol. Chlorreichere KW-stoffe, z. B. Dichlorbenzol, führen zu den Chlorbromderivaten der allgemeinen Formel $C_6H_{[6-(n+m)]}Cl_nBr_m$, doch wird in dem Maſse, wie sich das Cl im Molekül anhäuft, die Wirkung des $FeBr_3$ schwächer und hört beim $C_6H_2Cl_4$, selbst bei der Zersetzungstemperatur des $FeBr_3$, bereits auf. Bei der Einw. von $FeBr_3$ auf die Jod-KW-stoffe entstehen keine Jodbromderivate, sondern das J wird glatt durch Br substituiert. Jodbenzol liefert hierbei reichliche Mengen von *p-Dibrombenzol*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1576—78. [26/6.*].) Düsterbehn.

Et. Barral u. **Albert Morel**, *Darstellung der Chlorkohlensäurephenylester*. Die Darst. der *Chlorkohlensäurephenylester* gelang durch Einw. von $COCl_2$ auf Phenol im Rohr oder auf Phenolnatrium in wss. Lsg. Die besten Resultate wurden bei folgender Arbeitsweise erhalten: Man trägt in eine 20%ige $COCl_2$-Lsg. in Toluol (1 Mol.) in kleinen Portionen je 1 Mol. Phenol u. NaOH in 5%ig. wss. Lsg. ein u. schüttelt nach jedem Zusatz kräftig um. Die Rk. ist beendigt, sobald die wss. Fl. klar ist. Man hebt die Toluollsg. ab, trocknet sie über $CaCl_2$, destilliert das Toluol u. das überschüss. $COCl_2$ unter vermindertem Druck ab u. fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Die Hauptmenge, der Chlorkohlensäurephenylester, geht unter 25 mm Druck zwischen 100 und 120°, ein kleiner Teil, der saure Kohlensäureester, bei 200° über. Die erste Fraktion, eine farblose Fl., wird rektifiziert. Die Ausbeute betrug 70%. Vorbedingung für die Erzielung guter Ausbeuten ist die Verwendung verd. Phenollsgg. (3—5%ig) und die Vermeidung von Temperatursteigerungen über 40° (am besten ist 30—40°). (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1578—81. [26/6.*].) Düsterbehn.

D. Vorländer und **M. Kohlmann**, *Überführung der Hydroresorcine in Glutarsäuren*. Wie auch Komppa (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1421; C. **99**. II. 29) am Dimethylderivat beobachtet hat, lassen sich die Hydroresorcine durch unterbromigsaure Alkalien leicht in Glutarss. umwandeln; so erhielt der Vf. aus *Hydroresorcin*, $C_6H_8O_2$, *Glutarsäure*, $HOOC\cdot(CH_2)_3\cdot COOH$, aus *Dimethylhydroresorcin*, $C_8H_{12}O_2$, *β-β-Dimethglglutarsäure*, $HOOC\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot COOH$, und aus *Phenylhydroresorcin*, $C_6H_5\cdot HC{<}{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CO}{>}CH_2$, die *β-Phenylglutarsäure*, $HOOC\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot COOH$, vom F. 138°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1878—79. 10/7. [16/6.] Chem. Inst. d. Univ. Halle a/S.) Stelzner.

St. v. Kostanecki und **J. Tambor**, *Über die sechs isomeren Monooxybenzalacetophenone (Monooxychalkone)*. Vergleicht man gefärbte Stellungsisomere miteinander, so zeigen sich meist sehr bedeutende Unterschiede in der Farbnuance der einzelnen Verbb. Der *Einfluſs der Hydroxylstellung* gegenüber dem Chromophor äuſsert sich bei den isomeren Monooxyxanthonen (I.) und Nitrophenolen, $O_2N\cdot C_6H_4\cdot OH$, in der Art, daſs die o-Verb. am intensivsten, die m-Verb. schwächer und die p-Verb. am wenigsten gefärbt erscheint. Die gleiche Regelmäſsigkeit findet sich bei den drei Nitranilinen, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$, u. Nitrodimethylanilinen, $NO_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$, wieder. In Farbstoffen mit dem komplexen Chromophor, CO·C : C, z. B. den im Aldehydrest hydroxylierten Benzalacetophenonen, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH : CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bablich u. Kostanecki, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 233; C. **96**. I. 590), den Monooxybenzalindandionen (II.; Kostanecki und Laczkowski, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2138;

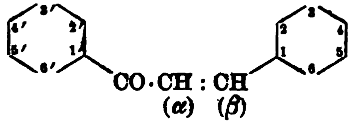
C. **97**. II. 853) u. den Monooxybenzalbromindanonen (III.; KOSTANECKI u. KLOBSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 720; C. **98**. I. 1190) ist dagegen, während die o-Verb. die am tiefsten gefärbte bleibt, die m-Verb. heller gefärbt, als die p-Verb. — Um nun auch die Eigenschaften der drei im Ketonrest hydroxylierten Monooxybenzalacetophenone kennen zu lernen, und so zum Vergleich eine Reihe von 6 Isomeren zur Verfügung zu haben, stellten die Vff., da das o-Derivat schon von FEUERSTEIN

I. $HO\cdot C_6H_3<{}^{CO}_{O}>C_6H_4$ II. $C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$

III. $BrC_6H_3<{}^{CO}_{CO}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$

und KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 715; C. **98**. I. 1187) beschrieben ist, aus m- und p-Oxyacetophenon u. Benzaldehyd in alkoh.-alkal. Lsg. die noch fehlenden Isomeren dar; doch zeigte es sich, dafs der Unterschied im Farbenton hier weniger deutlich hervortritt. Das o- und p-Derivat sind rotstichig gelb, die m-Verb. dagegen ist nur schwach gelb gefärbt; die alkal. Lsgg. der o-Verb. erscheinen orange, die der m- und p-Verb. etwa gleich stark gelb gefärbt.

Da die Zahl der vom *Benzalacetophenon*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$, bereits bekannten und wegen der theoretischen Bedeutung noch darzustellenden Derivate eine grofse ist, so schlagen die Vff. vor, die Substanz, wegen ihrer Eigenschaft, rotstichig gelbe Farbstoffe zu liefern, mit dem kürzeren Namen „*Chalkon*" (von χαλκός, Erz, speziell Kupfer) zu belegen u. die Abkömmlinge derselben im Sinne des nebenstehenden Schemas zu unterscheiden. — *4'-Oxychalkon*, $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$, aus nach NENCKI u. STOEBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1768; C. **97**. II. 479) bereitetem



p-Oxyacetophenon und Benzaldehyd; gelbe, glänzende Nadeln aus verd. A.; F. 172 bis 173°; Lsg. in verd. NaOH gelb; konz. Schwefels. färbt die Krystalle dunkelrot und giebt eine gelblichrote Lsg. — Acetylverb., $C_{17}H_{14}O_3$. Hellgelbe Blättchen aus verd. A.; F. 90°. — *4'-Äthoxychalkon*, $C_{17}H_{16}O_2$. Nadeln aus A.; F. 74—75°; ist bereits von STOCKHAUSEN und GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3535; C. **93**. I. 256) auf anderem Wege erhalten worden. — *3'-Oxychalkon*, $C_{15}H_{12}O_2$. Gelbliche Täfelchen aus verd. A.; F. 126°; Lsg. in verd. NaOH gelb; konz. Schwefels. färbt die Krystalle rot und erzeugt eine gelblichrote Lsg. — Acetylverb., $C_{17}H_{14}O_3$. Langgestreckte Blättchen aus A.; F. 101°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1921—26. 10/7. [21/6.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

St. v. Kostanecki und **S. Oderfeld**, *Über das 2,4'-Dioxyflavon.* Analog wie KOSTANECKI, LEVY und TAMBOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 325; C. **99**. I. 746) mittels Benzaldehyd das 2-Oxyflavon dargestellt haben, bereiteten die Vff. mit Hilfe des *Anisaldehyds*, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CHO$, aus dem *Chinacetophenonmonoäthyläther*, $(C_2H_5O)^5(OH)^2.C_6H_3(CO.CH_3)^1$, das 2,4'-Dioxyflavon. Läfst man die genannten Reactive in alkoh. NaOH aufeinander einwirken und verd. die rote, halbfeste M. mit W., so

I. $C_2H_5O\cdot C_6H_3<{}^{O\,\cdot\,CH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3}_{CO\cdot CH_2}$ II. $C_2H_5O\cdot C_6H_3<{}^{O}_{CO}>C_2H_2Br\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$

scheidet sich *2-Äthoxy-4'-methoxyflavanon* (I.) ab, das aus der bläulich fluoreszierenden, alkoh. Lsg. in breiten Nadeln vom F. 131—132° herauskommt; konz. Schwefels. l. mit gelblichroter, alkoh. KOH mit roter Farbe. Die Einw. von Brom auf eine CS_2-Lsg. von I. ergiebt das *2-Äthoxy-4'-methoxybromflavanon* (II.), Nadeln aus A. vom F. 140—141°, welche von alkoh. KOH in *2-Äthoxy-4'-methoxyflavon* (III.) um-

gewandelt werden. Schwach gelbliche, glänzende Nadeln aus verd. A., die bei 80° 1 Mol. Krystallwasser abgeben und bei 134—135° schm.; die gelbliche Lsg. in konz. Schwefels. fluoresziert grün; die Spaltung mit Na-Alkoholat liefert Chinacetophenonmonoäthyläther und *Anissäure*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$; durch Kochen mit konz. HJ wird das *2,4'-Dioxyflavon* (IV.) gewonnen. Nädelchen aus ziemlich viel A., die um

III. $C_2H_5O \cdot C_6H_3 <^{O \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3}_{CO \cdot CH}$ IV. $HO \cdot C_6H_3 <^{O \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot OH}_{CO \cdot CH}$

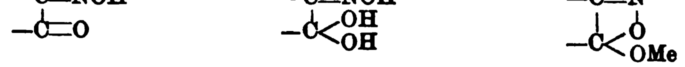
320° verkohlen, ohne zu schm.; konz. Schwefels. färbt die Krystalle gelb u. erzeugt eine gelbliche, schwach grün fluoreszierende Lsg.; verd. NaOH l. mit grünlichgelber Farbe. — Diacetylverb., $C_{15}H_8O_2(O \cdot COCH_3)_2$. Blendend weiße, voluminöse Nadeln aus Eg.-A.; F. 207°. — *2,4'-Diäthoxyflavon*, $C_{15}H_8O_2(OC_2H_5)_2$, bildet sich beim Kochen von IV. mit C_2H_5Br + KOH in A.; Nädelchen aus verd. A.; F. 143°; konz. Schwefels. färbt die Kryställchen gelb und giebt eine gelbliche, grün fluoreszierende Lsg.

Auf den *Chinacetophenondiäthyläther*, $(C_2H_5O)_2^{2,5} \cdot C_6H_3(CO \cdot CH_3)^1$, reagiert der Anisaldehyd in alkal. Fl. unter B. von *2',5'-Diäthoxy-4-methoxychalkon*, $(C_2H_5O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (vgl. das voranstehende Ref.); gelbe Nadeln aus A.; F. 76,5—77,5°; konz. Schwefels. färbt die Krystalle dunkelrot und liefert eine gelblich rote Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1926—30. 10/7. [21/6.] Univ.-Lab. Bern.)

Stelzner.

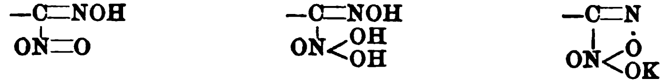
J. Guinchard, *Über die farbigen Salze aus Violursäure und anderen ringförmigen Oximidoketonen.* Nachdem von Hantzsch (Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 2854; C. **99**. I. 28) nachgewiesen worden ist, daß die farbigen Salze der farblosen Äthylnitrols. eine andere Konstitution besitzen, als die freie S., waren analoge Erscheinungen auch in anderen ähnlichen Fällen zu erwarten. Die durch B. farbiger Salze ausgezeichneten Fettkörper, wie Violurs., Nitrosothiohydantoin, Methyl- und Phenyloximidooxazolon etc. enthalten die Gruppe CO·CNOH innerhalb eines Ringes. Daß die Ionisation nicht, wie früher vermutet worden ist, die einzige Ursache dieser Erscheinung ist, geht daraus hervor, daß die Alkalisalze auch in festem, wasserfreiem, also undissociiertem Zustande farbig bleiben. Die ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben auch hier den außerordentlich schnell stattfindenden Übergang einer Atomgruppierung in die andere. Wahrscheinlich sind die beiden Formen die folgenden, zwischen denen ein bisweilen beobachtetes „abnormes“ Hydrat steht:

Oximidoketon. Abnormes Hydrat. Farbiges Salz.



Analog verhalten sich die Nitrolss. mit der Gruppe $NO_2 \cdot CNOH$:

Farblose Pseudoss. Abnorme Hydrate. Farbige Erithrosalze.



Bei den farbigen Violursäurelsgg. ist ein Teil als ursprüngliche Pseudos. und nicht dissociiert vorhanden, da die Farbintensität dem Dissociationsgrade proportional ist. Die echte Violurs. mußte auch undissociiert farbig sein, die wirklich existierende farblose S. ist also „Pseudoviolursäure“.

Experimentelles. *Oximidomethylisoxazolon* giebt ein rotes Kaliumsalz, $C_4H_3N_2O_3K$, und ein gelbes saures Kaliumsalz, $C_4H_3N_2O_3K + C_4H_4N_2O_3$, u.

zwei entsprechende Ammoniumsalze. *Methylester*, $C_5H_8N_2O_3$, entsteht aus dem Silbersalz und Jodmethyl und konnte nur in einem farblosen Zustande erhalten werden (Krystalle aus PAe., F. 65—66°). Der leichte Übergang des Oxazolons in die offene Carbons. wurde durch Leitfähigkeitsverss. quantitativ verfolgt. *Phenyloximidoxazolon* fällt aus äth. Lsg. bei Zusatz von PAe. zuerst als Hydrat, $C_9H_6N_2O_3 \cdot H_2O$, aus (gelbliche Blättchen, F. 137—138° unter Zers.), das im Exsikkator das bekannte wasserfreie Prod. liefert. Es bildet, wie die vorige Verb., ein gelbes saures Kaliumsalz, das durch überschüssiges Kaliumäthylat in das violette neutrale Salz, $C_9H_5N_2O_3K$, übergeht. Das Ammoniumsalz, $C_9H_5O_3N_2NH_4$, ist analog. Aus Silbersalz u. Jodmethyl entsteht der *Methylester*, $C_{10}H_8N_2O_3$. Gelbe Krystalle vom F. 95 bis 96°, ll. in A., Ä., wl. in W., Lg., PAe. Die Leitfähigkeitsbestimmungen lieferten ähnliche Resultate, wie bei der vorigen Verb. *Violursäure*, (eigentlich *Pseudoviolursäure*) erhält man bequem, wenn man 20 g Alloxan und 10 g salzsaures Hydroxylamin in 150 g W. l. und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Auch ganz reine farblose S. l. sich in reinstem W. intensiv violett auf. *Methylester*, OC : (NH·CO)$_2$: C : NOCH$_3$. Farblose Blättchen. Zers. sich bei 270°. Fast farblos, l. in allen Lösungsmitteln. Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben für die S. eine mit steigender Temperatur steigende Dissociationskonstante. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1723 bis 1741. 26/6. [31/5.] Chem. Inst. d. Univ. Würzburg.) Posner.

Eug. Bamberger u. **Fred. Tschirner**, *Zur Kenntnis des Dimethylanilinoxyds.* Die Vff. haben das Verhalten des Dimethylanilinoxyds, $(CH_3)_2N(C_6H_5) : O$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 342; C. **99**. I. 735) gegen SO_2, salpetrige S., Jodmethyl und Formaldehyd untersucht; sie nehmen an, daſs in allen diesen Fällen zunächst eine Addition der Reaktive zu Verbb. vom Typus $(CH_3)_2N(C_6H_5)(O \cdot A) \cdot B$ eintritt, welche allerdings als solche nicht faſsbar sind, da sie sich äuſserst leicht verändern. Aus $(CH_3)_2N(C_6H_5) : O$ und SO_2 dürfte also zunächst die Sulfamins. $(CH_3)_2N(C_6H_5)(SO_3H) \cdot OH$ entstehen, die zum Teil in Dimethylanilin u. Schwefels. zerfällt, sich aber auch nach Analogie der Phenylsulfamins., $C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_3H$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 654. 2275; C. **97**. I. 921; II. 1049; Bretschneider, J. pr. Chem. [2] **55**. 286; C. **97**. II. 36), zu Sulfonss. isomerisiert, wobei die Sulfogruppe vorwiegend in die o-Stellung, in geringerem Betrage auch in die p-Stellung des Benzolkerns wandert. In sehr geringer Menge lieſsen sich ferner Dimethyl-o-aminophenol und eine Sulfosäure (?) des letzteren nachweisen. — Das Additionsprod. von N_2O_3 an Dimethylanilinoxyd der Formel $(CH_3)_2N(C_6H_5)(NO_2) \cdot OH$ läſst durch Umlagerung — analog den Diazoss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 361. 363; C. **94**. I. 583) — zu etwa gleichen Teilen o- und p-Nitrodimethylanilin entstehen, neben verschwindenden Quantitäten von p-Nitrosodimethylanilin und Tetramethylbenzidin. — Als primäres Reaktionsprod. des $(CH_3)_2N(C_6H_5) : O$ mit CH_3J wäre das Dimethylphenylmethoxyammoniumjodid, $(CH_3)_2N(C_6H_5)(OCH_3)J$, zu erwarten; dieses zerlegt sich jedoch sofort — in entsprechender Weise wie das Trimethylmethoxyammoniumhydroxyd von Dunstan u. Goulding (Proceedings Chem. Soc. **15**. 58; C. **99**. I. 875) — in Dimethylanilin (bezw. dessen Jodhydrat) und Formaldehyd; das Jodhydrat wird dann von noch unverändertem Dimethylanilinoxyd unter B. von freiem Jod oxydiert, welches mit einem anderen Teil des Oxydes zu dem Sesquijodid $[(CH_3)_2N(C_6H_5) : O]_2J_3$ zusammentritt; auch Trimethylphenylammoniumjodid wurde nachgewiesen. — Wie noch ausführlicher mitgeteilt werden soll, reagiert Nitrosobenzol, $C_6H_5 \cdot N : O$, mit Formaldehyd, $H \cdot CHO$, unter B. von Formylphenylhydroxylamin, $C_6H_5 \cdot N(CHO) \cdot OH$; in gleicher Weise geht aus $(CH_3)_2(C_6H_5)N : O$ und $H \cdot CHO$ das Additionsprod. $(CH_3)_2(C_6H_5)N(CHO) \cdot OH$ hervor, welches jedoch sofort nahezu quantitativ in Dimethylanilin und Ameisensäure zerfällt. Das Auftreten geringer Mengen von Dimethyl-o-aminophenol führen die Vff. (vgl. ähnliche Spekulationen bei Skraup, Monatshefte

f. Chemie 12. 107; C. 91. II. 194) darauf zurück, daſs der als Hauptrk. verlaufende Vorgang eine besondere Art von Schwingungen auslöst, unter deren Einfluſs im Molekül des Dimethylanilinoxyds das Sauerstoffatom vom Stickstoff fort in die o-Stellung des Benzolkerns wandert. — Vergleicht man das Dimethylanilin mit seinem Oxyd, so ergeben sich folgende Unterschiede: Das erstere ist in wss. Lsg. nur als solches vorhanden, während sich in der Lsg. des letzteren, wenn auch in ziemlich geringer Menge, die Ionen der zugehörigen quaternären Ammoniumbase $[(CH_3)_2N(C_6H_5)\cdot OH]OH$ nachweisen lassen. Die dem Dimethylanilin eigene groſse Reaktionsfähigkeit des paraständigen H-Atoms fehlt dem Oxyd; dies zeigt sich darin, daſs mit Diazoniumsalzen keine Azofarbstoffe, mit Formaldehyd kein Diphenylmethanderivat, bei der gemeinsamen Oxydation mit p-Aminophenol, p-Phenylendiamin, p-Aminodimethylanilin keine Indamine, mit Benzotrichlorid + $ZnCl_2$ keine grünen und mit Phosgen keine violetten Farbstoffe entstehen. Nach diesem Verhalten zeigt also das Dimethylanilinoxyd nicht die Eigenschaften tertiärer aromatischer Basen; vielleicht ist es den noch wenig bekannten aliphatischen Trialkylaminoxyden an die Seite zu stellen, von denen es sich jedoch wesentlich durch seine Fähigkeit zu intramolekularen Atomverschiebungen unterscheiden würde.

Experimenteller Teil. Die *Darstellung des Dimethylanilinoxyds* läſst sich vereinfachen und beschleunigen, indem man das Pikrat in der Kälte mit konz. Salzs. zerlegt und dann das Filtrat auf dem Wasserbade und zuletzt im Vakuum völlig eintrocknet; aus A. scheidet sich das Chlorhydrat dann rasch in seidenglänzenden Nadeln ab; auch das Oxyd selbst erstarrt leichter, wenn es durch gelindes Erwärmen von den letzten Spuren A. + Ä. befreit und dann über Schwefels. bei niederer Temperatur aufbewahrt wird. — I. Einw. von SO_2. Das Gas wurde in eine wss., auf 0° abgekühlte Dimethylanilinoxydlsg. eingeleitet; hierbei scheidet sich ein grünliches, nach Dimethylanilin riechendes Öl ab, welches allmählich wieder in Lsg. geht; die olivgrüne, zuletzt rein grüne Fl. blieb zwei Tage sich selbst überlassen, dann wurde mit Normalschwefels. versetzt und im CO_2-Strom destilliert, wodurch alles Schwefeldioxyd und etwas *Dimethylanilin* übergetrieben wurden; die zurückbleibende Fl. wurde mit $Ba(OH)_2$ alkal. gemacht und durch einen Dampfstrom vom Rest des Dimethylanilins, sowie vom *Dimethyl-o-aminophenol*, $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot OH$, befreit. Aus der nun hinterbleibenden Lsg. wurde mittels CO_2 der überschüssige Ätzbaryt gefällt; nach dem Titrieren u. Eindampfen wurden die restierenden Ba-Salze auf 135—140° erhitzt und dann mit sd. A. behandelt; hierbei blieb das Salz der *Dimethylanilin-p-sulfosäure*, $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$, ungel., während das der *o-Säure* in Lsg. ging. — Der Beschreibung des Dimethyl-o-aminophenols durch P. Griess (Ber. Dtsch. chem. Ges. 13. 249) fügen die Vff. hinzu, daſs die Substanz aus Ä. in glasglänzenden, kompakten Prismen vom F. 44,5—45° krystallisiert, die in W. swl., sonst sll. sind; die penetrant teerähnlich riechende Base ist mit Wasserdampf leicht flüchtig; $FeCl_3$ färbt die wss. oder Acetonlsg. rot. — Die p-Sulfos. scheidet sich aus wenig W. in glänzenden triklinen Prismen ab, die bei 135° 1 Mol. W. verlieren u. bei 270—271° aufschäumen; ll. in Eg., sd. W.; swl. in A.; p-Nitrodiazobenzolnitrat färbt die wss., mit Na-Acetat versetzte Lsg. sofort bordeauxrot. [Die isomere *m-Dimethylanilinsulfosäure* färbt sich mit p-Nitrodiazobenzolnitrat fuchsinrot und scheidet dann die Farbs. in bronzeglänzenden, grüngoldig schimmernden Kryställchen ab.] — Die o-Sulfos. kommt aus verd. A. oder wenig W. in glasglänzenden, flachen Nadeln, die ebenfalls 1 Mol. H_2O enthalten, heraus; F. 229—230°; ll. in W., A.; p-Nitrodiazobenzolnitrat + Na-Acetat erzeugen eine ziemlich schwache, orangebraune Färbung, bezw. Trübung. — Auf das Vorhandensein einer *Dimethyl-o-aminophenolsulfosäure* in den letzten alkoh. Mutterlaugen deutete die intensiv blauviolette Färbung hin, welche $FeCl_3$ hervorrief. — II. Die Prodd. der Einw. von N_2O_3 (angewendet wurden $NaNO_2$ und eine salzs., auf 0° abgekühlte Lsg. des Oxyds) waren folgende: *Nitrosodimethylanilin*, $NO\cdot C_6H_4\cdot$

$N(CH_3)_2$. — *p-Nitrodimethylanilin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Hellgelbe, stark lichtbrechende, violett leuchtende Nadeln aus Bzl.; F. 162,5°; sehr schwer mit Dampf flüchtig. — Das inzwischen auch von P. FRIEDLÄNDER (Monatshefte f. Chemie **19**. 635; C. **99**. I. 610) u. J. PINNOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1666; C. **99**. II. 189) beschriebene *o-Nitrodimethylanilin*, $C_8H_{10}N_2O_2$, erhielten die Vff. als leicht bewegliches, orangegelbes Öl, das bei —20° zu gelbroten Krystallen erstarrte; Kp_{30-33}. 151—153°; sll.; mit Wasserdampf etwa 8,5-mal schneller flüchtig, als das p-Derivat; in Mineralss. unter Entfärbung l.; wurde auch durch sechsstündiges Erhitzen von o-Nitranilin mit CH_3J und Methylalkohol auf 130—140° dargestellt. — Chlorhydrat, $C_8H_{10}N_2O_2 \cdot HCl$. Glasglänzende Nadeln; F. 173—174° unter Zers.; ll. in $CHCl_3$, h. A., W., in letzterem infolge teilweiser Dissociation mit orangegelber Farbe. — *Tetramethylbenzidin*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, nur in geringer Menge nachweisbar, krystallisierte aus Aceton + Methylalkohol oder Bzl. + Lg. in glänzenden Nadeln; F. 193,5° (vergl. LAUTH, C. r. d. l'Acad. des sciences **111**. 886; Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 41; C. **91**. I. 221); ll. in h. Bzl.; wl. in sd. Lg.; swl. in AA.; die salzs. Lsg. wird von Nitrit gelbrot gefärbt und scheidet auf Zusatz von NaOH grüne, später braungelbe Flocken ab; $FeCl_3$ färbt die salzsaure Lsg. orangerot, die Acetonlsg. grün; PbO_2 färbt die Eg.-Lsg. grün, nach Wasserzusatz gelbbraun. — Mischt man Dimethylanilinoxyd und Jodmethyl in A., so fällt ein Gemisch von *Trimethylphenylammoniumjodid*, $(CH_3)_3(C_6H_5)N \cdot J$, u. *Dimethylanilinoxydsesquijodid*, $[(CH_3)_2N(C_6H_5):O]_2J_3$, aus, das durch $CHCl_3$ + Ä., in welchem das quaternäre Salz (glänzende Blättchen vom Dissociationspunkt 228—229°) unl. ist, getrennt wurde; neben diesen beiden Körpern wurden noch Dimethylanilin u. Formaldehyd (letzterer durch sein p-Nitrophenylhydrazon; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1807; C. **99**. II. 199) nachgewiesen. — Das ganz hervorragend schön krystallisierende Sesquijodid wird am leichtesten aus den Komponenten in absol. alkoh.-äth. Lsg. dargestellt; sehr lange, lamellar übereinander geschichtete, schief abgeschnittene, durchsichtige Prismen mit stahlblauem, metallischem Oberflächenschimmer, die im auffallenden Licht tief dunkelrot, im durchfallenden granatrot erscheinen; sie schm. bei 100° und schäumen wenige Grade höher auf; sll. in $CHCl_3$, Aceton, h. A.; wl. in Bzl.; fast unl. in Ä., PAe.; NaOH l. unter Entfärbung und Zerlegung; die Krystalle sind nicht gut haltbar: innerhalb 8—10 Tagen verwandeln sie sich in eine zähe, schwarze M. — Auf die primäre Entstehung einer Verb. $(CH_3)_2(C_6H_5)N(CHO) \cdot OH$ aus Dimethylanilin und Formaldehyd deutet der Umstand, daſs die mit Soda neutralisierte Fl. von $FeCl_3$ violett, von Cupri- und Na-Acetat intensiv violettblau gefärbt wird; wie eingangs erwähnt, sind die Hauptprodd. der Rk. Dimethylanilin u. *Ameisensäure*, $H \cdot COOH$; nebenher treten violette Farbstoffe, o-Dimethylaminophenol und ein Öl auf, das Kupferacetat erst tiefgrün, dann blauviolett färbt; vielleicht entsteht auch etwas p-Tetramethyldiaminodiphenylmethan, $CH_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1882 bis 1903. 10/7. [26/1.] Analyt.-chem. Lab. des eidgenössischen Polytechnikums. Zürich.)

STELZNER.

E. Bamberger und **Fred. Tschirner**, *Über o-Amidodimethylanilin.* Das ganz kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1668; C. **99**. II. 190.) auch von PINNOW beschriebene *o-Aminodimethylanilin* (*Dimethyl-o-phenylendiamin*) $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, gewannen die Vff. durch Reduktion von *o-Nitrodimethylanilin*, welches bei der Einw. von N_2O_3 auf Dimethylanilinoxyd (vergl. das voranstehende Ref.) entsteht, mit Zinkstaub in h. Salmiaklsg. Sie beschreiben die Base als leicht bewegliches, angenehm campherartig riechendes Öl; $Kp_{30-35} \cdot 99,5$—101°; wl. in W., sonst ll.; $FeCl_3$ in nicht zu geringer Menge färbt die wss. Lsg. gelbbraun, dann violett, schlieſslich intensiv blau; letztere Färbung geht bei längerem Stehen, sowie momentan beim Aufkochen in ein tiefes Rot über, das sich sofort zeigt, wenn man $FeCl_3$ zur alkoh. Lsg. der Base fügt. Chlorkalk färbt rotbraun, $K_2Cr_2O_7$ + Schwefels. dagegen bräunlich-

grünschwarz. Mit Salicylaldehyd entsteht ein gelbes Kondensationsprod. — Benzoylverb., $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COC_6H_5$. Glasglänzende, bei 51° schm. Nadeln; fast unl. in W., sonst ll. — Diazotiert man das Dimethyl-o-phenylendiamin in stark saurer Lsg. und kocht dann die mit W. verd. Fl., so entstehen unter N-Entw. *Formaldehyd* und *Methylanilin*, neben geringen Mengen *Dimethyl-o-amidophenol* und mit Dampf nicht flüchtiger Basen (N-Methylbenzimidazol?) Das Auftreten der erstgenannten beiden Prodd. ist darauf zurückzuführen, daſs der Diazokomplex $N_2 \cdot OH$ sich selbst zu elementarem N und H reduziert und der frei werdende O die benachbarte $N(CH_3)_2$-Gruppen in der Art angreift, daſs eine CH_3-Gruppe abgesprengt und zu Formaldehyd oxydiert wird; vielleicht ist jedoch die Rk. durch Zerfall eines intermediär entstehenden Methylphenylhydroxylaminmethyläthers, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$, zu deuten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1903—7. 10/7. [26/6]. Analyt.-chem. Lab. d. eidgenöss. Politechnikums, Zürich.) Stelzner.

C. **Haeussermann** u. **Eugen Bauer**, *Zur Kenntnis der tertiären aromatischen Amine*. Bei der Einw. von salpetriger S. auf in Eg. gel. tertiäre aromatische Amine haben die Vff. die B. von Nitroderivaten beobachtet (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2987; C. **99**. I. 264); in gleicher Weise reagieren auch tertiäre aromatische Diamine. Letztere lieſsen sich aus Dichlorbenzolen u. Diphenylaminkalium, $(C_6H_5)_2N \cdot K$, durch 2—3-stündiges Digerieren bei 240—250° in geringer Menge erhalten. Als in dieser Weise *p-Dichlorbenzol*, $C_6H_4Cl_2$, in Rk. gebracht wurde, entstanden — wohl infolge einer teilweisen Isomerisation desselben zum m-Derivat (Istrati, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **3**. 186; C. **90**. I. 643) — zwei isomere *Tetraphenylphenylendiamine*, $(C_6H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5)_2$. *α-Verbindung*, dünne, glänzende Täfelchen aus Aceton, F. 199—200°; ll. in Bzl.; wl. in Ä., A., PAe., Eg.; l. in ca. 90 Tln. sd. u. ca. 500 Tln. k. Aceton. Fügt man zur Eg.-Lsg. Nitrit, so scheidet die erst dunkelgrüne, dann braunrote Fl., dunkelrote Krystalle eines *Mononitroderivates*, $C_{30}H_{23}N_2 \cdot NO_2$, ab; dies krystallisiert aus Eg. in ziegelroten Nadeln, die bei 167—168° schm. und in sd. Aceton oder Eg. ll., in kaltem A., sowie Bzl. wl. sind. — *β-Verbindung*. Aus mkr. Nädelchen bestehendes, lockeres Pulver aus Aceton + Methylalkohol; F. 127—129°; ll. in Aceton, Ä., Bzl., PAe., etwas in Eg.; wl. in A.; l. in ca. 300 Tln. Methylalkohol von 20°. Auf Nitritzusatz wird die Eg.-Lsg. dunkelgrün und scheidet dann ein gelbbraunes Pulver ab; dies ist ebenfalls eine *Mononitroverbindung*, $C_{30}H_{23}N_2 \cdot NO_2$; bräunlichgelbe, glänzende Prismen aus Eg.; F. 185—186°; sll. in Bzl., etwas weniger in A., Eg., Aceton. — Die Nitrogruppe sitzt bei beiden Isomeren vermutlich im Phenylrest, denn mit nitroser Schwefels. entsteht gleichmäſsig eine intensiv blaue Färbung. — Aus o-Dichlorbenzol wurden nur äuſserst geringe Quantitäten *Tetraphenyl-o-phenylendiamin*, $C_{30}H_{24}N_2$, gewonnen; weiſses, aus mkr. Nadeln bestehendes Pulver; F. 133—134,5°; ll. in Bzl., Aceton; etwas weniger in Eg., k. A.; Nitrite, Nitrate etc. färben die konz. schwefelsaure Lsg. intensiv blau; durch Nitrit wird in der Eg.-Lsg. eine bleibende Grünfärbung hervorgerufen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1912—15. 10/7. [28/6.] Technische Hochschule. Stuttgart.) Stelzner.

W. Vaubel, *Prioritätsreklamation bezüglich des Bromphenacetins*. Als Entdecker des *Bromphenacetins*, $C_6H_3(OC_2H_5)^1(Br)^2(NH_2)^4$, haben Reverdin und Düring (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 158; C. **99**. I. 615) Hodureck angeführt; die fragliche Verb. ist vom Vf. jedoch schon früher (J. pr. Chem. **52**. 421; **55**. 217; C. **96**. I. 29; **97**. I. 981) beschrieben worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1875. 10/7. [20/6.] Frankfurt a/M.) Stelzner.

Emil Erlenmeyer jun., *Zur Kenntnis der α-Amidosäuren*. Wie Benzaldehyd (Liebig's Ann. **275**. 1; C. **93**. I. 1017) so reagieren nicht nur andere aromatische Aldehyde und Furfurol, sondern auch aliphatische Aldehyde, Säureanhydride, wie Phtalsäureanhydrid und sogar Brenztraubens. bei Ggw. von Acetanhydrid und Na-

Acetat mit Hippurs., und zwar ist die besondere Reaktionsfähigkeit des Komplexes $CH_2 \cdot COOH$ den gleichzeitig vorhandenen Atomgruppen NH und $CO \cdot C_6H_5$ zuzuschreiben. Das an Stelle des $CO \cdot C_6H_5$ der Hippurs. nur C_6H_5 enthaltende Phenylglykokoll läßt sich nicht mehr mit Benzaldehyd kondensieren, sondern liefert selbst bei dessen Ggw. mit Acetanhydrid *Phenylacetylglycin*, F. 194°; leicht dagegen reagiert mit Benzaldehyd das durch Acetanhydrid zwiefach acetylierbare Kreatin unter B. von *Benzalacetylkreatinin* (Liebig's Ann. **284**. 49; C. **95**. I. 598). Die Einw. von Benzaldehyd und Acetanhydrid auf Glykokoll führt zur B. des dem Laktimid der Benzalhippurs. sehr ähnlichen *Acetylamidozimmtsäurelaktimids* (Liebig's Ann. **284**. 36; C. **95**. I. 599); dem Acetylglykokoll (Acetursäure) gleich verhält sich die Phenacetursäure., während beim Phenylhydantoïn keine Rk. eintritt. Danach scheinen also besonders diejenigen Glykokollabkömmlinge zur Kondensation zu neigen, in denen im Amid Wasserstoff durch ein Säureradikal vertreten ist.

Über Laktimidbildung. Laktimide, die sich vom Grundkörper I. ableiten, entstehen aus denjenigen Glykokollabkömmlingen, bei denen sich in der Gruppe $CH_2 \cdot NH_2$ am C und N Wasserstoff oder Alkyle gegenüberstehen, wie im Glykokoll, Sarkosin, Phenylglycin u. -alanin. Dagegen liefern Amidoss. der allgemeinen Formel $C{:}C(COOH) \cdot NH \cdot COR$, bei denen ein H-Atom am N durch ein Säureradikal und zwei H-Atome am C durch ein schwach negatives zweiwertiges Radikal ersetzt sind, einfache, sich von einer Verb. der Formel II. ableitende Laktimide.

I. $\begin{matrix} CH_2 \cdot NH \cdot CO \\ | \qquad\quad | \\ CO \cdot NH \cdot CH_2 \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CO \end{matrix}\!\!>NH.$

Wahrscheinlich gehört unter diese Verbb. auch das aus Oxalessigester und Hippursäureester entstehende Kondensationsprod. (Wislicenus, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1259; C. **91**. I. 1060), u. dem Hippuroflavin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 3321; C. **89**. I. 46) dürfte die Formel:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot \overline{N \cdot CO \cdot C} : \overline{C \cdot CO \cdot N} \cdot CO \cdot C_6H_5$$

zukommen.

Kein Laktimid liefert die Hippurs., bei der am C positiver H und am N das negative $CO \cdot C_6H_5$ steht; ebenso verhalten sich, wie das Beispiel der S. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Liebig's Ann. **275**. 15; C. **93**. I. 1017) und der ihr homologen $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ zeigt, die durch Reduktion aus SS. der allgemeinen Formel $R \cdot CH : C(COOH)NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ entstehenden gesättigten SS.

Den Atomkomplex $:C : \overline{C \cdot CO \cdot N} \cdot CO \cdot R$ enthaltende Laktimide, in denen R = CH_3 oder $CH_2 \cdot C_6H_5$ ist, werden leicht, schon beim Erhitzen mit W., aufgespalten; ist R = C_6H_5, so gelingt die Aufspaltung nur unter Anwendung von SS. und Alkalien.

Zersetzungserscheinungen der α-Amidosäuren. Alkylglycine der allgemeinen Formel $CH_2(COOH)NH \cdot R$ (R = Alkyl) spalten weder Alkyl noch N ab; dagegen erleiden alle Glykokollabkömmlinge der Formel $:C(COOH)NH \cdot CO \cdot R$ sowohl durch Mineralss. wie Alkalien Zers., und zwar wird bei den kein Laktimid liefernden SS. das Säureradikal vom N losgerissen:

$$CH_2(COOH)NH \cdot CO \cdot C_6H_5 + HOH = CH_2(COOH)NH_2 + C_6H_5 \cdot COOH,$$

während in Monolaktimide überführbare Amidoss. mit dem Säureradikal auch zugleich den N verlieren; die in letzterem Falle sich bildende ungesättigte α-Oxys. lagert sich in eine α-Ketons. um:

$$R \cdot CH : C(COOH)NH \cdot CO \cdot R + HOH = R \cdot CH : C(OH)COOH + R \cdot CO \cdot NH_2$$
$$R \cdot CH : C(OH)COOH = R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH.$$

Auch NH_3 wirkt zers. ein, so bildet sich aus der S. $C_6H_5\cdot CH:C(COOH)NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ zunächst die Ketons. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOH$, die mit NH_3 unter B. der durch HCl in Phenylalanin u. Phenylessigs. spaltbaren Verb. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(COOH)NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ reagiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2976; **31**. 2238; C. **98**. I. 379; II. 806.)

Über das Verhalten des Glykokolls gegen Benzaldehyd in alkal. Lsg. Während Hippurs., resp. ihr Ester mit Benzaldehyd und verd. NaOH nicht zu kondensieren sind, reagiert Glykokoll unter den gleichen Verhältnissen sehr leicht mit der dem COOH benachbarten CH_2-Gruppe. Bei der Rk., an der sich 2 Mol. Benzaldehyd beteiligen, entsteht in der Hauptsache ein in A. unl. Na-Salz neben einem in A. l. Na-freien Körper. Die B. des Na-Salzes verläuft wahrscheinlich wie folgt:

$$\text{I.}\quad NH_2\cdot CH_2\cdot COOH + C_6H_5\cdot CHO + NaOH$$
$$= C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot COONa + 2H_2O.$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:N \\ NaO_2C\cdot CH_2 \end{array} + C_6H_5\cdot CHO = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH:N \\ NaO_2C\cdot CH\cdot CHOH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Das so erhaltene Na-Salz zersetzt sich beim Behandeln mit SS. unter Abspaltung von Benzaldehyd und B. einer Verb. $C_9H_{11}NO_3$, die, da sie durch Essig- und Benzoësäureanhydrid in die bekannten Laktimide $C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot N\cdot CO\cdot CH_3$ und $C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5$ überführbar ist, und außerdem beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 Phenyläthylaldehyd liefert, die Formel einer *Phenyl-α-amidomilchsäure*, $C_6H_5\cdot CHOH\cdot CH\cdot NH_2\cdot COOH$, besitzen muß.

In untergeordneter Menge entsteht bei der Kondensation, wie früher schon vermutet wurde, eine zweite stereoisomere Phenylamidomilchs., die sich bei 187—188° zers. u. durch Acetanhydrid in ein noch nicht genauer untersuchtes Laktimid übergeführt werden kann; die neue S. enthält ebenfalls 1 Mol. Krystallwasser u. unterscheidet sich von der bekannten durch größere Löslichkeit in W. und durch ihr in hellblauen, kleinen Blättchen krystallisierendes Cu-Salz, das in W. sich bedeutend leichter löst als das Cu-Salz der bekannten S.

Das neben dem Na-Salz sich bildende alkohollösliche Reaktionsprod. wird durch HCl in Benzaldehyd und eine primäre Base gespalten, die bei der Dest. mit Zn-Staub Stilben und bei Oxydation mit verd. HNO_3 Benzil liefert, also den Atomkomplex $C_6H_5\cdot C—C\cdot C_6H_5$ besitzt. Da sie beim Erhitzen über ihren F. in Benzaldehyd und Benzylamin zerfällt, und bei Ersatz ihres NH_2 durch OH *Isohydrobenzoïn* entsteht, so kommt ihr die Formel eines *Isodiphenyloxäthylamins*, $C_6H_5\cdot CHOH\cdot CHNH_2\cdot C_6H_5$ zu. Für das bei der Kondensation zuerst entstehende Prod. ergiebt sich dann die Zus.:

$$C_{21}H_{19}NO = CHOH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)N:CH\cdot C_6H_5;$$

an seiner B. beteiligen sich 3 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Glykokoll:

$$3C_6H_5\cdot CHO + NH_2\cdot CH_2\cdot COOH = C_{21}H_{19}NO + H_2O + C_2H_2O_3.$$

Die Glyoxyls. wandelt sich in der alkal. Fl. in Oxals. um. Die Rk. verläuft wie bei der B. des Na-Salzes in mehreren Phasen:

$$\text{I.}\ C_6H_5\cdot CHO + NH_2\cdot CH_2\cdot COOH = C_9H_9NO_2 + H_2O.$$
$$\text{II.}\ C_9H_9NO_2 + C_6H_5\cdot CHO = C_{16}H_{15}NO_3.$$

Diese Verb. $C_{16}H_{15}NO_3$ kann indessen nicht identisch sein mit der bei B. des Na-Salzes entstehenden, da diese kein Benzalisodiphenyloxäthylamin liefern kann. Die beiden Körper sind isomer wahrscheinlich in folgendem Sinne:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CHOH \\ HO_2C\cdot \overset{|}{C}H\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CHOH \\ C_6H_5\cdot \overset{|}{C}H\cdot N{:}CH\cdot COOH \end{array}$$

Für die Verb. $C_9H_9NO_2$ ergeben sich daraus die Formeln:

$$HO_2C\cdot CH_2\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5 \quad \text{und} \quad HO_2C\cdot CH{:}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5,$$

von denen letztere aus der ersteren durch Wanderung der Doppelbindung unter dem Einflusse von Alkali entstanden gedacht ist. Eine Verb. dieser Formel sollte bei der Spaltung mittels HCl Benzylamin liefern; da diese Base thatsächlich als Zersetzungsprod. beobachtet wurde — die Diphenyloxäthylaminbasen sind beim Erhitzen mit verd. NaOH beständig — so kann daraus das Vorhandensein der Verb. $HO_2C\cdot CH{:}N\cdot CH_2C_6H_5$ gefolgert werden.

Die zweite Phase ist dann folgende:

$$HO_2C\cdot CH{:}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5 + C_6H_5\cdot CHO = HO_2C\cdot CH{:}N\cdot \begin{array}{l} CH\cdot C_6H_5 \\ \overset{|}{C}HOH\cdot C_6H_5, \end{array}$$

und die letzte:

$$HO_2C\cdot CH{:}N\cdot \begin{array}{l} CH\cdot C_6H_5 \\ \overset{|}{C}HOH\cdot C_6H_5 \end{array} + C_6H_5CHO = HO_2C\cdot CHO + \begin{array}{l} N\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}H \;\; \overset{|}{C}HOH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Ein weiterer Beweis für diese Formulierung ergiebt sich aus der Thatsache, daſs bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Benzylamin Isodiphenyl- und Diphenyloxäthylamin entstehen, deren B., resp. die ihrer Benzalverbb. analog der B. des Na-Salzes aus Benzaldehyd und Glykokoll erfolgt.

Im Einklange mit dem Ergebnis der Kondensation steht die von Curtius und Lederer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2462) gemachte Beobachtung, daſs sich beim Erhitzen von Benzaldehyd u. Glykokoll auf 130° Benzylamin bildet; die dabei entstehende Verb. $HO_2C\cdot CH_2\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$ geht, beeinfluſst durch das COOH, wahrscheinlich zunächst in $HO_2C\cdot CH{:}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ über, das unter CO_2-Verlust die in Formaldehyd (bisher nicht nachgewiesen) und Benzylamin zerfallende Verb. $CH_2{:}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ liefert. Daſs aber auch das CH_2 des Glykokolls reagiert, geht daraus hervor, daſs beim Erwärmen des nichtflüchtigen Reaktionsprod. mit Mineralss. der Geruch nach Phenyläthylaldehyd auftritt.

Über die Entstehung der stereoisomeren Diphenyloxäthylaminbasen bei der Kondensation von Benzaldehyd und Glykokoll. Die Base $C_6H_5\cdot CHOH\cdot CHNH_2\cdot C_6H_5$ enthält zwei asymmetrische C-Atome, sie muſs also in zwei, dem Isohydro- u. Hydrobenzoïn entsprechenden stereoisomeren Modifikationen existieren. Während sich die dem Isohydrobenzoïn entsprechende Base (F. 129—130°) hauptsächlich bei der Kondensation von Benzaldehyd und Glykokoll bildet, entsteht die vom Hydrobenzoïn abgeleitete (F. 163°) neben geringen Mengen der isomeren Base bei der Reduktion des Benzilmonoxims, resp. Benzoïnoxims (Goldschmidt und Polonowska, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 492; **21**. 483; C. **87**. 489; **88**. 404. — Söderbaum, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2523; C. **95**. II. 1077); ihrem Chlorhydrat ist der gelatinöse Zustand eigen, der vorher dem Chlorhydrat der niedriger schm. Base zugeschrieben wurde.

Das Diphenyloxäthylamin tritt bei der Kondensation von Benzaldehyd u. Glykokoll in Gestalt der bei 115° schm. Benzylidenverb. auf; diese kann aus der alkoh. Mutterlauge der durch die Kondensation entstandenen Benzylidenverbb. als klebriger Sirup erhalten werden, der beim Erwärmen mit HCl in Benzaldehyd und die Base (F. 163°) zerlegt wird.

Über die Bildung der steroisomeren Diphenyloxäthylaminbasen vom Standpunkte der van't Hoff'schen Theorie aus betrachtet. Sowohl bei der Reduktion des Benzoïnoxims wie bei der Kondensation von Benzaldehyd

und Glykokoll werden beide stereoisomere Diphenyloxäthylaminbasen, jedoch in verschiedener Menge gebildet.

Die B. inaktiver Körper mit einem as. C-Atom wird nach VAN'T HOFF durch die Annahme erklärt, daſs die Bedingungen für die Entstehung + und — aktiver Substanz gleich günstig seien, so daſs + und — Moleküle in gleicher Zahl entstehen, die zu + — Molekülen vereinigt keine Aktivität mehr besitzen. Da bei den Diphenyloxäthylaminbasen in einem Falle hauptsächlich die eine, im anderen die andere stereoisomere Modifikation entsteht, so läſst sich daraus schlieſsen, daſs die Schwere und die Natur der vorhandenen Atomgruppen zugleich mit der Asymmetrie einen orientierenden Einfluſs auf den Gang der Rk. ausüben muſs, und daſs durch bestimmte Änderung in den Gruppen vielleicht eine Änderung in den Mengenverhältnissen der entstehenden inaktiven Körper zu erzielen ist.

Auch bei denjenigen Rkk., bei denen aus zwei s. Körpern durch Aldolkondensation Verbb. mit zwei as. C-Atomen entstehen, muſs angenommen werden, daſs vor der Rk. eine Orientierung der reagierenden Moleküle gemäſs den in ihnen vorhandenen Gruppen erfolgt. Da erfahrungsgemäſs die B. der einen inaktiven Modifikation stets in den Vordergrund tritt, so muſs eine Gruppierung begünstigter sein, als die andere, d. h. man findet nicht alle theoretisch möglichen Modifikationen von Körpern mit as. C-Atomen. Welche Modifikationen gebildet werden, hängt ab von den Reaktionsbedingungen und den zum Aufbau benutzten Ausgangsmaterialien, nicht aber von den Modifikationen selber; eine in einem bestimmten Falle nicht entstehende Modifikation kann sich sehr wohl unter anderen Bedingungen bilden.

Über das Verhalten von Benzaldehyd gegenüber anderen α-Amidosäuren in alkalischer Lösung. Bei der zur B. der Diphenyloxäthylaminbasen führenden Rk. läſst sich Glykokoll nicht durch andere, ebenfalls die Gruppe :$CH.NH_2$ besitzende Amidoverbb. wie z. B. Methylamin ersetzen; ebensowenig reagiert Aldehydammoniak mit Benzaldehyd, während bei Anwendung von Formamid Körper anderer Beschaffenheit entstehen.

Asparagins., Leucin und Tyrosin verhalten sich dagegen wie Glykokoll und bilden Diphenyloxäthylaminbasen, aber keine swl. Na-Verbb., die in ihrer Konstitution der aus Glykokoll entstehenden entsprächen. Bei den genannten Körpern erfolgt daher wohl vornehmlich eine N·C-Kondensation, wie wahrscheinlich auch beim Glykokoll.

Stereochemische Beziehungen. Isohydrobenzoïn läſst sich, wie Vf. ermittelt hat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1531; C. **97**. II. 299) in zwei optische Antipoden zerlegen, es gehört also dem Traubensäuretypus an; demnach kommt dem Hydrobenzoïn Mesoweinsäurekonfiguration zu. Dem Isohydrobenzoïn entspricht das Isodiphenyloxäthylamin, F. 129—130°, das durch Diazotierung in jenes übergeht; die Base vom F. 163° ist dann mit dem Hydrobenzoïn in eine Reihe zu stellen. Von den Phenyl-α-amidomilchss. ist die bekannte mit der niedrig schm., die jetzt gefundene isomere mit der hochschm. Base in Beziehung zu bringen.

Die beiden Reihen von Verbb. sind durch Krystallisationsfähigkeit und Löslichkeit deutlich voneinander verschieden; die dem Traubensäuretypus angehörenden Körper besitzen besonderes Krystallisationsvermögen und sind schwieriger löslich, als diejenigen, welche sich vom Mesoweinsäuretypus herleiten. (LIEBIG's Ann. **307**. 70—113. 8/6. [15/3].) HELLE.

Emil Erlenmeyer jun., *Über zwei stereoisomere Diphenyloxäthylaminbasen.* 1. *Isodiphenyloxäthylamin.* Wird 1 Mol. Glykokoll mit 2 Mol. Benzaldehyd durch NaHO in alkoh. wss. Lsg. kondensiert, so tritt bald klare Lsg., ein und nach kurzer Zeit erstarrt das Reaktionsgemisch; aus dem abgepreſsten Reaktionsprod. erhält man durch Ausziehen mit h. A. die *Benzylidenverbindung des Isodiphenyloxäthylamins,*

$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(C_6H_5)N : CH \cdot C_6H_5$, ungelöst bleibt das Na-Salz $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(COONa)N{:}CH.C_6H_5$. Aus der abgeprefsten Mutterlauge scheiden sich bei längerem Stehen noch geringe Mengen Benzylidenverb. ab; da zu ihrer B. 3 Mol. Aldehyd auf 1 Mol. Glykokoll erforderlich sind, so scheint sie aus dem in der Mutterlauge noch enthaltenen Na-Salze und noch vorhandenem Benzaldehyd zu entstehen. Thatsächlich entsteht die Benzylidenverb. aus dem Na-Salze in alkal. Lsg., auch dann, wenn ein Zusatz von Benzaldehyd unterbleibt. Ein 2 Mol. Aldehyd auf 1 Mol. Glykokoll enthaltendes Reaktionsgemisch zers. sich bei längerem Stehen derart, dafs unter Abbau des gröfseren Teiles Na-Salz bis zum Glykokoll sich nur Benzylidenverb. bildet; die Zers. des Na-Salzes findet also nicht nur in der Wärme, sondern auch langsam in der Kälte statt.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CHOH \\ NaO_2C \cdot \overset{|}{C}H \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CHO \\ NaO_2C \cdot CH_2 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

$$NaO_2C \cdot CH_2 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5 \longrightarrow NaO_2C \cdot CH{:}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

$$\begin{array}{l} NaO_2C \cdot CH{:}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ \quad + OHC \cdot C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} NaO_2C \cdot CH{:}N \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad \overset{|}{C}HOH \cdot C_6H_5 \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CHOH \\ NaO_2C \cdot \overset{|}{C}H \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5CHO + \\ NaO_2C \cdot CH_2 \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot CHO \end{array}$$

$$\text{III.}$$

$$\begin{array}{l} NaO_2C \cdot CH{:}N \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad \overset{|}{C}HOH \cdot C_6H_5 \end{array} + C_6H_5 \cdot CHO = \begin{array}{l} NaO_2C \cdot CHO + N \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ \qquad C_6H_5 \cdot \overset{\|}{C}H\ \overset{|}{C}HOH \cdot C_6H_5. \end{array}$$

Die günstigsten Bedingungen für die B. der Benzylidenverb., wobei die B. des Na-Salzes möglichst vermieden wird, sind das Verhältnis von 1 Mol. Glykokoll zu 3 Mol. Benzaldehyd und eine Reaktionstemperatur von etwa 50°.

Benzalisodiphenyloxäthylamin III. Zentrisch gruppierte Nadeln (aus h. A.), monoklin (Bruhns), F. 134°, unl. in W., wl. in k. A., Ä. u. Lg., zl. in h. A., ll. in Aceton; die alkoh. Lsg. reagiert alkal. Wird durch Alkali in der Wärme nicht angegriffen, dagegen durch Mineralss. unter Abspaltung von Benzaldehyd zers. Acetanhydrid wirkt unter B. einer *Acetylverbindung*, $C_{21}H_{18}NO \cdot COCH_3$, Krystall. aus A., F. 117°, ein, die erst bei anhaltendem Kochen mit HCl unter Abspaltung von $C_6H_5 \cdot CHO$ zersetzt wird. Verd. HCl zerlegt in der Wärme die Benzylidenverb. in Benzaldehyd u. eine Base $C_{14}H_{15}NO$, monokline (Bruhns) Krystalle aus Methylalkohol, F. 129—130°, ll. in h. A. u. Bzl., die beim Erwärmen mit Benzaldehyd in alkohol. Lsg. wieder die Benzylidenverb. liefert; das Chlorhydrat der Base fällt aus der Lsg. in verd. HCl durch konz. HCl in schönen, in k. W., h. A. u. besonders h. Methylalkohol ll. Krystallen, dünne, wahrscheinlich rektanguläre Blättchen (aus W. oder HCl), triklin (Bruhns), F. 211° (Zers.) oder sechsseitige Tafeln (aus Methylalkohol), Krystallalkohol enthaltend, monoklin (Bruhns). Aus der mittels $NaNO_2$ und HCl bei niederer Temperatur gewonnenen Diazoverb. entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur *Isohydrobenzoïn*, hemimorphe Krystalle (aus Ä.), F. 119—120°, l. in W., Ä. und A., fast unl. in Lg.; Monobenzoat, F. 130°. Einmal wurde auch die B. geringer Mengen *Hydrobenzoïn* beobachtet; als Nebenprod. entsteht ferner etwas *Diphenylacetaldehyd*.

Wird das freie Isodiphenyloxäthylamin über seinen F. erhitzt, so tritt Spaltung in Benzaldehyd und Benzylamin (F. des Chlorhydrats 246°) ein.

2. *Diphenyloxäthylamin*. Ein Gemisch dieser und der Isobase bildet sich bei der Reduktion des Benzoïnoxims mit NaHg und Eg.; die Rohbase wird mit kleinen Mengen Ä. oder Bzl. ausgezogen, aus ihr läfst sich mittels der Benzylidenverb. leicht

reines Diphenyloxäthylamin gewinnen. Seine Lsg. in verd. HCl erstarrt zunächst gelatinös, allmählich aber entstehen Krystalle, sechsseitige Säulen, hexagonal (BRUHNS), die sich bei längerem Stehen oder beim Erwärmen in scheinbar rechtwinklig begrenzte Blättchen des monoklinen Systems umwandeln; je nach den Umständen entstehen auch noch Krystalle des rhombischen Systems. Das Chlorhydrat krystallisiert aus Methylalkohol in 1 Mol. Krystallalkohol enthaltenden Nadeln, die sich alkoholfrei bei 234° zersetzt. Die verschieden krystallisierten Salze liefern indessen dieselbe bei 163° schm. *Base*, farblose glänzende Blättchen, monoklin (BRUHNS), so daſs die Verschiedenheit der Salze auf Polymorphie zurückzuführen ist.

Das Diphenyloxäthylamin zers. sich wie die stereoisomere Isobase beim Erhitzen über seinen F. in Benzylamin u. Benzaldehyd; da bei dieser Zers. in beiden Fällen H_2O auftritt, so verläuft die Rk. wahrscheinlich wie folgt:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_6H_5\cdot CHOH \\ C_6H_5\cdot CHNH_2 \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH \\ C_6H_5\cdot CH \end{matrix}\!\!>\!NH$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH \\ C_6H_5\cdot CH \end{matrix}\!\!>\!NH = C_6H_5\cdot CH_2N{:}CH\cdot C_6H_5$$

Letztere Verb. wird dann durch HCl in der erwähnten Weise gespalten.

Bei der Diazotierung des Diphenyloxäthylamins entsteht vorwiegend ebenfalls Isohydrobenzoïn; die B. dieses Körpers ist wohl so zu erklären, daſs vorübergehend eine Diazoverb., $C_6H_5\cdot CHOH\cdot C(C_6H_5)<\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$ entsteht, in der die Asymmetrie des einen C-Atoms verloren gegangen ist und erst wieder zum Vorschein kommt beim Ersatz der Gruppe N : N durch H·OH. Dieser aber wird ebenso oft zum Iso-, wie zum Hydrobenzoïn führen.

Vf. behält sich die Bearbeitung der Abkömmlinge der Isobase vor und will auch andere Aldehyde mit Glykokoll zu kondensieren versuchen. (LIEBIG's Ann. **307**. 113—37. 8/6. [15/3.].) HELLE.

Emil Erlenmeyer jun. und **J. T. Halsey**, *Zwei neue Synthesen des Tyrosins.* Beide Synthesen gründen sich auf die Thatsache, daſs Hippurs. sich mit Aldehyden zu SS. mit dem Atomkomplex :C:C(COOH)NH·COC_6H_5 kondensieren läſst, die reduzierbar sind u. beim Erhitzen mit konz. HCl unter Abspaltung des CO·C_6H_5 als Benzoës. α-Amidoss. liefern. Über die eine Synthese findet sich schon eine Mitteilung Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2981; C. **98**. I. 374.

Wird ein Gemisch gleicher Mol. p-Oxybenzaldehyd, Hippurs. u. Na-Acetat mit 3 Mol. Acetanhydrid kurze Zeit im kochenden Wasserbade erhitzt, so erstarrt das Reaktionsgemisch; das mit W. und verd. A. ausgewaschene gelbe Reaktionsprodukt wird in Chlf. gel. u. mit Lg. gefällt. Es ist die *Acetylverbindung des Laktimids der*

I.	II.	III.
$CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$	$CH\cdot C_6H_4\cdot OH(p)$	$CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$
$C\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5$	$HO_2C\cdot C\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$	$HO_2C\cdot CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$
CO		

p-Oxy-α-benzoylamidozimmtsäure I., kleine, gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 172 bis 173°, fast unl. in sd. W., Lg., Bzl. und Ä., sll. in h. Chlf., zll. in h. A. Beim Erwärmen mit NaOH oder Sodalsg. findet nicht nur Aufspaltung des Laktimids, sondern auch Verseifung statt; HCl fällt aus der alkal. Lsg. die *p-Oxy-α-benzoylamidozimmtsäure* II., weiſse Nadeln (aus verd. A.), F. 228—229° (Zers.), wl. in k. W., leichter l. in h. W., ll. in A. Die S. liefert bei der Reduktion mit NaHg in alkal. Lsg. in mangelhafter Ausbeute (10—15%) *Benzoyltyrosin* III., kleine, weiſse Nädel-

chen (aus h. W.), F. 182°, sehr wl. in k. W., leichter l. in h. W. und A., wl. in Ä. Während Benzoyltyrosin beim Erwärmen mit Alkali NH_3 entwickelt, wird es durch konz. HCl bei längerem Erhitzen auf 150° im geschlossenen Rohre in Benzoës. und Tyrosin (für das zweimal, wohl versehentlich, der F. zu 296° und 295° angegeben wird. — Ref.) zerlegt, jedoch wird ein grofser Teil des Benzoyltyrosins in noch anderer Weise zers.

Diese Synthese des Tyrosins entspricht derjenigen des Phenylalanins aus Benzaldehyd u. Hippurs.; die Reaktionsprodd. zeigen auch in ihren Eigenschaften grofse Ähnlichkeit, die hydroxylierten sind, mit Ausnahme des Tyrosins selbst, in Wasser leichter l. als die nicht hydroxylierten, aufserdem erscheinen sie bei Rkk., wahrscheinlich wegen geringer Zers., gefärbt. Die im Benzolkern vorhandene OH-Gruppe übt, gleich anderen Substituenten, nur geringen Einflufs auf den F. aus.

Die zweite Synthese ist ein Analogon zur B. des Phenylalanins aus dem Amid des Phenylacetylphenylalanins, das bei Einw. von NH_3 auf Phenylbrenztraubens. oder Benzoylamidozimmts. entsteht; die *p-Oxy-α-benzoylamidozimmtsäure* liefert nach der Einw. von NH_3 beim Zers. mit HCl im Einschlufsrohr Tyrosin. Daraus folgt, dafs aus der S. II. auch ohne Anwendung eines Reduktionsmittels p-Oxyphenylalanin gebildet werden kann. Die Rk. soll zur Darst. weiterer Amidoss. ausgenutzt werden. (LIEBIG's Ann. **307**. 138—45. 8/6. [15/3.].) HELLE.

Hugo Schiff, *Über Polyaspartsäuren. [Zweite Abhandlung.]* 1. Amidierung der Oktaspartsäure. (Mitbearbeitet von **G. Marzichi**.) Wenn man über trockenes Oktaspartid einen Strom von trockenem Ammoniak streichen läfst, so entsteht eine lose Verb., die allmählich wieder Ammoniak verliert. Als Endprod. nach 10 bis 12 Tagen bleibt ein *Oktaspartodiamid*, $C_{32}H_{26}N_8O_{17} + 2NH_3$, wl. in k. W., unl. in A., Chlf. u. CS_2. Vorher ist als Zwischenprod. wahrscheinlich ein Triamid relativ beständig. Cu-Salz, $OH \cdot C_4H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_2(C_4H_4NO_3)_6 \cdot Cu_3H \cdot C_4H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_2 + 16H_2O$ ($+ 18H_2O$). Blaugrün. Verliert an der Luft Krystallwasser. Liefert mit H_2S Diamidooktasparts. als glasartige, hygroskopische M. Behandelt man Oktaspartohexanilid mit trockenem Ammoniak, so giebt das entstehende Prod. ebenfalls beim Aufbewahren Ammoniak ab. Nach einigen Tagen bleibt die *Verbindung* $C_{32}H_{26}N_8O_{17} \cdot 6C_6H_7N + NH_3$, die sich aber langsam weiter zers. Oktaspartooktanilid scheint kein Ammoniak aufzunehmen.

2. Desamidierung der Polyaspartss. (Mitbearbeitet von **S. Sevieri**.) Es wird versucht, die Polyasparts. mit salpetriger S. zu desamidieren. Die Oktasparts., $C_{32}H_{26}(NH_2)_8O_{25}$, liefert hierbei *Dimalohexaspartsäure*, $C_{32}H_{26}(NH_2)_6(OH_2)_2O_{25}$. Mehr als zwei NH_2-Gruppen lassen sich nicht eliminieren. Die S. ist eine zerfliefsliche M., und es konnten nur Salze analysiert werden. Nach der Analyse des blaugrünen Cu-Salzes ist dieses von nicht konstanter Zus.: $C_{32}H_{31}Cu_3(CuOH)_3N_6O_{27}$ oder $C_{32}H_{31}Cu_2 \cdot (CuOH)_5N_6O_{27}$. Bleisalz, $C_{32}H_{31}Pb_4(PbOH)N_6O_{27}$. Weifses, schweres Pulver. Aus Tetrasparts. entsteht eine *Dimalodiaspartsäure*, deren Bleisalz die Zus. $Pb(C_{16}H_{15} \cdot Pb_2N_2O_{15})_2$ oder $C_{16}H_{15}Pb(PbOH)_3N_2O_{15}$ zu haben scheint. Die S. oder andere Derivate wurden auch hier nicht analysiert. Vf. giebt an, dafs wahrscheinlich nur die endständigen Aspartgruppen desamidiert werden, und knüpft an diese Resultate weitere Spekulationen über die Konstitutionsformeln dieser sogenannten Maloaspartss. und der Polyaspartsäuren. (LIEBIG's Ann. **307**. 231—46. Juni. [6/2.] Florenz. Lab. der Univ.) POSNER.

A. Hantzsch u. **M. Schümann**, *Zur Kenntnis des Diazotierungsprozesses.* Die Vff. stellen Verss. darüber an, mit welcher Geschwindigkeit der Diazotierungsprozefs verläuft, und wie dieselbe durch äufsere Faktoren beeinflufst wird. Für die quantitativen Messungen eignete sich am besten die kolorimetrische Bestimmung der in der Fl. noch vorhandenen salpetrigen S. nach TROMMSDORF. Die Ergebnisse der

im experimentellen Teil ausgeführten Messungen sind kurz folgende: 1. Die Diazotierung der Anilinbasen verläuft, wenn man störende Nebenprozesse, vor allem die B. von Diazoamidokörpern, ausschliefst, auch in sehr starker Verdünnung so gut wie vollständig. 2. Die Geschwindigkeit der Rk. ist aufserordentlich grofs und nimmt mit steigender Temperatur bedeutend zu. 3. Die Diazotierungsgeschwindigkeit der verschiedenen untersuchten aromatischen Amine ist fast gleich grofs. 4. Dieselbe wird durch überschüssige S. etwas vergröfsert; mehr als 1 Mol. überschüssiger S. hat jedoch keinen Einflufs. 5. Aus der Diazotierungsgeschwindigkeit berechnet sich annähernd eine Konstante nach der Gleichung $c = \frac{x}{(a-x)} \cdot \frac{l}{t}$. Daraus geht hervor, dafs der Prozefs sich ausschliefslich zwischen zwei Stoffen vollzieht. Dieselben können nur Aniliniumionen einerseits und undissociierte salpetrige S. andererseits sein. Dies erklärt auch die Beschleunigung durch überschüssige Salzs., denn eine rein wss. Lsg. von Anilinchlorhydrat enthält bekanntlich infolge hydrolytischer Spaltung auch eine gewisse Menge freies, also gegenüber der Diazotierung unwirksames Anilin. Dieser Bruchteil wird durch Salzs. ebenfalls in Aniliniumionen verwandelt und vermehrt somit die M. der gegen salpetrige S. aktiven Substanz und damit die Reaktionsgeschwindigkeit. Zum Schlufs des experimentellen Teiles weist Hantzsch auf die mangelhafte Berücksichtigung seiner bisherigen Forschungen im Beilstein'schen Handbuch hin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1691—1703. 26/6. [31/5.].)

Posner.

A. Hantzsch, M. Schümann und **A. Engler**, *Antidiazohydrate und primäre Nitrosamine.* Die Konstitution gewisser Verbb. von der Form RN_2OH, in welcher die Gruppe N_2OH bisher als tautomer angesehen wurde, weil sie teils als Diazohydrat, N : NOH, teils als primäres Nitrosamin, NHNO, reagierte, läfst sich scharf und eindeutig bestimmen, und zwar nach Prinzipien, die schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 575; C. **99**. I. 869) entwickelt worden sind. Es zeigt sich, dafs alle Salze derartiger Verbb. als Diazotate, RN : NOMe, aufzufassen sind, dafs aber bei den freien Verbindungen die Gruppe N_2OH je nach der Natur des mit ihr verbundenen Atomkomplexes R entweder nur als Diazohydrat oder nur als Nitrosamin beständig ist, dafs also im letzteren Falle beim Übergang des Salzes in die Wasserstoffverb. eine intramolekulare Umlagerung stattfindet. Die Alkalisalze von der Formel RN_2OMe reagieren neutral und sind in wss. Lsgg. nicht merklich hydrolytisch gespalten. Die ihnen zu Grunde liegenden Wasserstoffverbb. von unveränderter Konstitution müfsten daher ausgesprochene SS. sein. Diese Eigenschaft findet sich bei einigen freien Hydraten, z. B. bei dem sogen. Nitrosourethan, dagegen sind andere Verbb. völlig indifferent und können daher nur Nitrosamine, RNH·NO, sein, die sich bei der Salzbildung in den Diazohydrattypus umlagern. Dafs alle Alkalisalze Diazotate sind, folgt aus ihrer neutralen Rk., da Salze, die sich von den äufserst schwach sauren Nitrosaminen ableiten würden, unbedingt stark hydrolytisch gespalten sein, also alkal. reagieren mufsten. Die Unhaltbarkeit der Formel R·NMe·NO ist damit bewiesen, und die wahren Nitrosamine lagern sich also als Pseudoss. bei der Salzbildung um.

Experimentelles. *Antidiazourethan (Carbäthoxyldiazohydrat)* (s. nebenst. Formel) (Nitrosourethan von Thiele, Liebig's Ann. **288**. 278. 304; C. **96**. I. 303). Leitfähigkeit des Kalisalzes bei 0° in wss. Lsg. $\mu_\infty = 46$, der freien Verb. $\mu_\infty = 221$. Ist als S. etwa zehnmal schwächer als Essigs.

$$\begin{matrix} COO \cdot C_2H_5 \cdot N \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\quad N(OH) \end{matrix}$$

Diazourethanmethyläther, $COOC_2H_5 \cdot N : N \cdot OCH_3$. Diazourethansilber wird mit Jodmethyl und Ä. geschüttelt. Gelbes Öl von scharfem Geruch, unl. in W., Kp_{25}. 84° (in einem Falle unter heftiger Explosion!). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigs. entsteht

Hydrazin. Auch das sogen. *nitrosocarbaminsaure Kalium* ist als *diazokohlensaures Kalium*, COOK·N : NOK, zu bezeichnen. Nitrosoguanidin, die Diazothiazolhydrate und Diazouracil sind dagegen wahrscheinlich Nitrosoverbb. p-Brom- und p-Nitrophenylnitrosamin sind wirkliche Nitrosamine (nichtleitend), die Salze dagegen neutrale Diazotate, wie deren Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben. Die Umwandlung der Diazoform in das Nitrosamin geht beim Freimachen der Verb. mit aufserordentlich grofser, nicht mefsbarer Geschwindigkeit vor sich. Trotz ihrer Nitrosaminnatur kuppeln beide Verbb. langsam mit β-Naphtol. Abweichend von den übrigen aromatischen primären Nitrosaminen scheint das Salz der *Diazosulfanilsäure*, $C_6H_4<\substack{N_2OH \\ SO_3K}$, Diazoverb. zu sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1703—16. 26/6. [31/5.].) POSNER.

A. Hantzsch, *Berichtigungen über Diazokörper.* Vf. berichtigt einige Irrtümer über die Auffassung der Diazokörper in den Lehrbüchern von ANSCHÜTZ und BERNTHSEN, sowie in dem Handbuch von BEILSTEIN. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1717—21. 26/6. [31/5.].) POSNER.

A. Hantzsch, *Zur Einwirkung von Zinkäthyl auf sogenannte Nitramine und Isonitramine.* Fügt man Zinkäthyl in äth. Lsg. zu einer ebensolchen Lsg. von Diazobenzols. (Phenylnitramin) oder von Phenylnitrosohydroxylamin (Phenylisonitramin), so entsteht im ersteren Falle ein weifses, krystallinisches *Additionsprodukt*, $C_6H_5 \cdot N_2O_2H + 4Zn(C_2H_5)_2$, im zweiten Fall von der Formel $C_6H_5N_2O_2H + 2Zn(C_2H_5)_2$. Im übrigen enthält die Arbeit einige Bemerkungen über eine kürzlich veröffentlichte Notiz von LACHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 27; C. **99**. I. 476). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1722—23. 26/6. [31/5.].) POSNER.

Edgar Wedekind, *Über p-III-Acetaminoformazylbenzol.* Im Gegensatz zu den Guanazylderivaten sind Aminoformazylverbb. nicht durch Reduktion der zugehörigen Nitrokörper erhältlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 445; C. **97**. I. 647); auch aus Nitrotetrazoliumbasen sind sie nicht zugänglich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1695; C. **95**. II. 601). Um die Darst. dieser Substanzen auf einem neuen Wege zu versuchen, vereinigte der Vf. Benzaldehydphenylhydrazon oder Benzoylameisensäurephenylhydrazon mit p-Acetaminobenzoldiazoniumchlorid zum *p-III-Acetaminoformazylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3$. Aber auch diese Verb. (rotschwarzes, krystallinisches Pulver aus Aceton + W.; F. 212—213°; ll. in Aceton, Eg.) ergab bei der Verseifung nicht das gewünschte Aminoderivat, sondern eine amorphe, hellbraune Base, die von 185° ab sintert u. gegen 207° schm. Durch N_2O_3 in alkoh. Salzs. wurde das Acetylprod. zum *p-III-Acetaminotriphenyltetrazoliumchlorid*, $C_6H_5<\substack{N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ N : \overline{N}(Cl) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3}$, oxydiert. Diese nur schlecht krystallisierende Substanz gab mit KJ das analoge Jodid, $C_{21}H_{18}N_5OJ$, als gelbes, krystallin. Pulver (aus W.), das gegen 289° zu einer dunkelroten Fl. schm. — Das bei der Darst. des Di-m-nitroformazylameisensäureesters (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1695; C. **95**. II. 601) auftretende Nebenprod. wurde als *Butanonsäureester-2-m-nitrophenylhydrazon*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot COOC_2H_5$, erkannt; Krystalle aus verd. A.; F. 129—131°; giebt beim Verseifen mit verd. NaOH eine kanariengelbe S., die zwischen 170—175° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1918—20. 16/7. [30/6.] Chem. Lab. d. Polytechnikums. Riga.) STELZNER.

Th. Zincke und **Ph. Schwarz**, *Über o-Dinitrosoverbindungen der Benzolreihe.* Ebenso, wie die Diazoimide der o-Amidoazoverbb. beim Erhitzen Stickstoff und Pseudoazimide geben:

$$C_7H_6<{}^{N_2}_{N=NC_7H_7} = C_7H_6<{}^{N}_{N}>NC_7H_7 + N_2,$$

konnten o-Amidodiazoimide Stickstoff und o-Diimide liefern:

$$C_6H_4<{}^{N_3}_{NH_2} = C_6H_4<{}^{NH}_{NH} + N_2.$$

Die Darst. der o-Amidodiazoimide aus den Nitrodiazoimiden, welche ihrerseits aus Nitrohydrazinen entstehen, gelingt jedoch nicht. Dagegen geben die Nitrodiazoimide leicht unter Stickstoffentw. o-Dinitrosoverbb., die dann näher untersucht wurden.

Experimenteller Teil. Die o-Nitrodiazoimide lassen sich, wie bekannt, entweder aus den o-Nitrohydrazinen mit salpetriger S. oder aus den Diazoperbromiden mit Ammoniak gewinnen. Das *o-Nitrodiazobenzolimid*, $C_6H_4(N_3)NO_2$, liefert bei der Reduktion o-Nitranilin und schliefslich o-Phenylendiamin, aber kein Amidodiazobenzolimid. Beim Erhitzen auf 90° bis zur Beendigung der Stickstoffentw. und darauffolgendes Abblasen mit Wasserdampf erhält man *o-Dinitrosobenzol*, $C_6H_4(NO)_2$. Weifse Nadeln aus A., Blätter aus Lg., F. 72°, ll. in A., Eg. u. Chlf. Es liefert bei der Reduktion o-Chinondioxim und schliefslich o-Phenylendiamin. o-Dinitrosobenzol wirkt auf o-Phenylendiamin oxydierend ein, indem es *o-Diamidophenazin* bildet und selbst zum o-Dioxim reduziert wird. *o-Benzoldioxim*, $C_6H_4(NOH)_2$, entsteht am besten, wenn man zur Lsg. von 5 g o-Dinitrosobenzol in 75 ccm A. eine konz. wss. Lsg. von 7,5 g salzs. Hydroxylamin setzt, auf dem Wasserbade erwärmt u. bis zur Beendigung der Stickstoffentw. 25%ige Kalilauge zusetzt. Auf Wasserzusatz scheidet sich erst etwas Anhydrid und mit Essigsäure dann das Dioxim aus. Kleine, gelbe Nädelchen aus A. oder W., F. 142°, ll. in A. und Eg., zwl. in Bzl. und W. Giebt mit o-Phenylendiamin Diamidophenazin. Löst man das Dioxim in verd. Natronlauge und destilliert mit Wasserdampf, so geht das Anhydrid des Dioxims: *Phenylenfurazan*, $C_6H_4<{}^{N}_{N}>O$, über. Lange, weifse Nadeln aus verd. A., F. 55°, sll. in den meisten Lösungsmitteln und von eigenartig durchdringendem Geruch.

1,3,4-Nitrodiazotoluolimid, $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^3(N_3)^4$, entsteht in ganz analoger Weise wie das Imid der Benzolreihe. Lange Nadeln oder dicke Tafeln aus Lg., ll. in A., Eg., Bzl., F. 35°. *1,3,4-Dinitrosotoluol*, $C_6H_3(CH_3)^1(NO)_2{}^{3,4}$, durch Erhitzen des Diazoimids auf dem Wasserbade. Weifse, an der Luft grüngelb werdende Nadeln aus A., F. 96—97°, ll. in fast allen Lösungsmitteln. *1,3,4-Toluoldioxim*, $C_6H_3(CH_3)(NOH)_2$. Die Darst. ist analog der des Benzoldioxims. Kleine, gelbbraune Nädelchen aus h. W., F. 127—128° unter Zers., ll. in A., Eg., l. in W. *1,3,4-Toluylfurazan*, $C_6H_3(CH_3)<{}^{N}_{N}>O$, bildet sich leicht beim Erhitzen der alkal. Lsg. des Dioxims. Lange, weifse Nadeln aus verd. A., F. 37°.

1,2,3-Nitrodiazotoluolimid, $C_6H_3(CH_3)^1(N_3)^2(NO_2)^3$, läfst sich nur aus dem Perbromid gewinnen. Weifse Nadeln aus A., F. 50°, ll. in allen Solvenzien. *1,2,3-Dinitrosotoluol*, $C_6H_3CH_3(NO)_2$, entsteht beim Erhitzen des Imids im Vakuum auf 120 bis 130°. Wasserhelle Blätter aus A., F. 60°, ll. in A., Eg. und Bzl. *1,2,3-Toluoldioxim*, $C_6H_3CH_3(NOH)_2$. Kleine, gelbbraune Nadeln aus W., F. 140° unter Zers., ll. in A., Eg., zwl. in Bzl. und W. *1,2,3-Toluylfurazan*, $C_6H_3(CH_3)<{}^{N}_{N}>O$. Lange, weifse Nadeln aus verd. A., F. 44°.

1,3,4,5-Nitrodiazo-m-xylolimid, $C_6H_2(CH_3)_2{}^{1,3}(N_3)^4(NO_2)^5$, wird aus dem Perbromid dargestellt. Weifse Nadeln aus A., F. 66°. *1,3,4,5-Dinitroso-m-xylol*, $C_6H_2(CH_3)_2(NO)_2$. Durch Zers. des Diazoimids im Vakuum bei 130°. Blättchen aus Lg., F. 108 bis 109°, ll. in den meisten Lösungsmittel, swl. in W. *1,3,4,5-m-Xyloldioxim*, C_6H_2

$(CH_3)_2(NOH)_2$. Gelbbraune Nadeln aus W., F. 142° unter Zers., ll. in A., Eg. und Chlf., wl. in Bzl. und W. *1,3,4,5-m-Xylylenfurazan*, $C_6H_2(CH_3)_2<^N_N>O$. Lange, weifse Nadeln aus verd. A., F. 60°, ll. in allen organischen Solvenzien. (Liebig's Ann. **307**. 28—49. Juni. [15/3.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

P. Drost, *Über Nitroderivate des o-Dinitrosobenzols*. *o-Dinitrosobenzol* (siehe vorstehende Arbeit) läfst sich leicht nitrieren und liefert ein Mono- und ein Dinitroderivat. Von diesen verschieden sind die isomeren Verbb., welche aus gewöhnlichem Dinitroanilin dargestellt werden können. Da nun das Mononitroderivat aus letzterem die Konstitution $C_6H_3(NO)_2^{1,2}(NO_2)^4$ haben mufs, und nur zwei isomere Mononitro-o-dinitrosobenzole möglich sind, so hat das aus o-Dinitrosobenzol durch Nitrieren entstehende die Formel $C_6H_3(NO)_2^{1,2}(NO_2)^3$. Auch die Konstitution der Dinitroverbb. liefs sich durch Überführung in die bekannten Tetramidoverbb. aufklären.

Experimenteller Teil. *o-Nitro-o-dinitrosobenzol*, $C_6H_3(NO_2)^1(NO)_2^{2,3}$. Dinitrosobzl. wird in konz. Schwefels. k. gelöst, mit der berechneten Menge Salpeters. (D. 1,52) versetzt u. das Gemisch nach einiger Zeit in W. gegossen. Dünne, gelbe Blättchen aus Salpeters., ll. in Bzl., swl. in A., F. 143°. *m-Dinitro-o-dinitrosobenzol*, $C_6H_2(NO)_2^{1,2}(NO_2)_2^{4,6}$. Beim Eintragen von o-Dinitrosobenzol (in konz. Schwefels.) in rauchende Salpeters., Erwärmen auf 40° und Eingiefsen in Eisw. Gelbe Nadeln aus Eg. oder Salpeters., F. 172°. Aus Bzl. Tafeln mit Krystallbzl., swl. in A. Hat schwach saure Eigenschaften. — Kaliumsalz, $C_6H(NO_2)_2(NO)_2K$, dünne, goldglänzende Blättchen aus W., wl. in k. W., swl. in A. Verpufft beim Erhitzen. — Natriumsalz, kleine, rote Krystalle aus 80%igem A. — Silbersalz, $C_6H_2(NO_2)_2(NO)_2Ag$, rotes, krystallinisches Pulver. — Ammoniumsalz, $C_6H(NO_2)_2(NO)_2NH_4$, rotbraunes, krystallinisches Pulver, aus Bzl. und alkoh. Ammoniak. *Naphtalinadditionsprodukt*, $C_6H_2N_4O_6C_{10}H_8$, entsteht beim Mischen der Ä.-Bzl.-Lsgg. der beiden Komponenten. Rote, lange Nadeln aus A., F. 172° unter Zers. *Anilid*, $C_6H(NO_2)_2(NOH)_2NHC_6H_5$, rotes, krystallinisches Pulver, wl. in den meisten Solvenzien. — Kaliumsalz, $C_{12}H_8N_5O_6K$, rote bis violette Blättchen. Zers. sich mit warmem W. — Ammoniumsalz, $C_{12}H_{12}N_6O_6$, aus alkoh. Lsg. mit Ammoniak. Kleine, rote Kryställchen, ll. in W. *Anilinverbindung des Anilids*, $C_6H(NO_2)_2(NOH)_2NHC_6H_5 \cdot NH_2C_6H_5$. Fällt bei Zusatz von Anilin zur Bzl.-Lsg. der Dinitrodinitrosoverb. Rotbraunes Pulver. Beim Erwärmen mit W. oder A. spaltet es sich in Anilin u. das vorstehende Anilid. Die Dinitrodinitrosoverb. liefert bei der Reduktion mit Zinchlorür und Salzs. das schon bekannte *1,2,3,5-Tetraamidobenzol*.

1,2,4-Dinitrodiazobenzolimid, $C_6H_3(N_3)^1(NO_2)_2^{2,4}$, wird aus gewöhnlichem Dinitranilin oder aus p- oder o-Nitranilin dargestellt. Hellgelbe Nadeln, F. 69°. Erhitzt man diese Verb. auf dem Wasserbade, so erhält man *p-Nitro-o-dinitrosobenzol*, $C_6H_3(NO)_2^{1,2}(NO_2)^4$. Glänzende, gelbe Blättchen aus A. oder benzolhaltige, leicht verwitternde Tafeln aus Bzl.-Lsg., F. 72°. Trägt man diesen Körper in Salpetersäure (D. 1,52) ein u. versetzt nach einiger Zeit mit W., so fällt *o-Dinitro-o-dinitrosobenzol*, $C_6H_2(NO)_2^{1,2}(NO_2)_2^{4,5}$. Kleine, hellgelbe Krystalle aus Salpeters., F. 172° unter Zers., ll. in Bzl., wl. in A. Mit Naphtalin bildet sich ein Additionsprod., *Dianilid*, $C_{18}H_{12}N_6O_6$, aus alkoh. Lsg. mit Anilin. Dunkelrote, feine Nadeln aus A., F. 168°, ll. in Eg. Bei der Reduktion entsteht *1,2,4,5-Tetraamidobenzol*.

Löst man Phenylenfurazan in konz. Schwefels. und nitriert mit Salpeters. vom D. 1,52, so erhält man *o-Nitrophenylenfurazan*, $C_6H_3(NO_2)<^N_N>O$. Kleine, blafsgelbe Krystalle vom F. 98°, ll., aufser in W., in den meisten Lösungsmitteln. Bei der Reduktion liefert es das benachbarte Triamidobenzol, hat also die angegebene Konstitution. (Liebig's Ann. **307**. 49—69. Juni. [15/3.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.)

Posner.

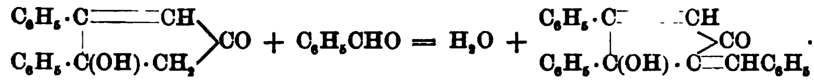
O. Wallach, *Über substituierte Cyanamide und Thiocarbamide.* Während Cyanamid und dessen Monosubstitutionsprodd., wie bekannt, sowohl als eigentliche Cyanamide, CN·NH·R, als auch als Carbodiimide, NH : C : NR, reagieren können, ist letzteres bei den Dialkylcyanamiden, $CN \cdot NR_2$, nicht mehr möglich. Solche Dialkylcyanamide liefsen sich leicht aus Bromcyan und sekundären Aminen in Ä. erhalten. — *Cyandimethylamin*, $CN \cdot N(CH_3)_2$, Öl; Kp_{14}. 52°. — *Cyandiäthylamin*, $CN \cdot N(C_2H_5)_2$, Öl; Kp_{10}. 68°. — *Cyandipropylamin*, $CN \cdot N(C_3H_7)_2$, Öl; Kp_{10}. 88—90°. — *Cyandiamylamin*, $CN \cdot N(C_5H_{11})_2$, Öl; Kp_{10}. 130—132°. — *Cyanpiperidin*, $CN \cdot NC_5H_{10}$, Öl; Kp_{10}. 102°. — *Cyandibenzylamin*, $CN \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, Krystalle; F. 54°; Kp_{10}. 145 bis 148°. — *Cyanmethylanilin*, $CN \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, Krystalle; F. 28°; Kp_{10}. 136°. — Diese Basen zeigen keine Neigung zur Polymerisation; beim Einleiten von NH_3 und H_2S in ihre alkoh. Lsg. gehen sie glatt in as. Dialkylthioharnstoffe, $H_2N \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$, über, welche von Gebhardt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2094) u. H. Salkowski (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2727; **26**. 2501; C. **91**. II. 752; **94**. I. 24) durch Umlagerung von Rhodanaten sekundärer Amine gewonnen wurden. Diese Rk. vollzieht sich besonders in der Fettreihe aufserordentlich schwer u. liefert nur schlecht zu reinigende Prodd.; die auf diesem Wege von Spica und Carrara (Gaz. chim. ital. **21**. 421; Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 625; C. **91**. II. 157) erhaltenen Körper zeigen ganz abweichende Eigenschaften und sind deshalb sicher keine Thioharnstoffe. — *as. Dimethylthioharnstoff*, $NH_2 \cdot CS \cdot N(CH_3)_2$; F. 158—159°. — *as. Diäthylthioharnstoff*, $NH_2 \cdot CS \cdot N(C_2H_5)_2$, F. 101—102°. — *as. Dipropylthioharnstoff*, $NH_2 \cdot CS \cdot N(C_3H_7)_2$, F. 67°. — *as. Diisoamylthioharnstoff*, $NH_2 \cdot CS \cdot N(C_5H_{11})_2$, F. 63—64°. — *Piperidinthioharnstoff*, $NH_2 \cdot CS \cdot NC_5H_{10}$; F. 128°. — *as. Dibenzylthioharnstoff*, $NH_2 \cdot CS \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$; F. 139—140°. — *as. Methylphenylthioharnstoff*, $NH_2 \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$; F. 106—107°. Fast alle diese Körper krystallisieren gut und sind sll. in A., wl. in Ä. — Während die Darstellung uns. Harnstoffe aus den Dialkylcyanamiden keine Schwierigkeit bietet, wollte die Reduktion der CN-Gruppe zu $CH_2 \cdot NH_2$ bisher nicht gelingen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1872—75. 10/7. [23/6.] Chem. Inst. der Univ. Göttingen.) Stelzner.

P. Friedländer, *Über Darstellung von Ketocumaran u. analogen Verbindungen.* Zur Gewinnung des *Ketocumarans (Cumaranons)* (I.) gingen Friedländer u. Neudörfer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1077; C. **97**. II. 118) von der o-Nitrophenylpropiols. aus, während Stoermer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1712; C. **97**. II. 358) die Substanz durch Einw. wasserentziehender Mittel auf Phenoxylessigs., $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$, darstellte. Beide Verff. geben nur geringe Ausbeuten; bequem zugänglich ist das Ketocumaran mit seinen Derivaten jedoch, wenn man die *Phenoxylessig-*

I. $C_6H_4<{}^{O}_{CO}>CH_2$ II. $C_6H_4<{}^{O \cdot CH_2 \cdot COOH}_{COOH}$ III. $C_6H_4<{}^{O}_{CO}>CH \cdot COOH$

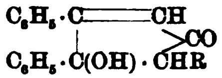
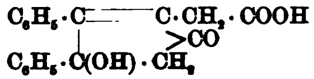
o-carbonsäure (II.), bezw. deren Ester mittels Na oder Na-Alkoholat zunächst zu *Ketocumarancarbonsäureestern* kondensiert. — Äthylester, $C_{11}H_{10}O_4$, seidenglänzende Nadeln oder Blättchen aus verd. A.; F. 65°; leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Der Methylester, $C_{10}H_8O_4$, schm. bei 105°. — Diese Ester sind in k. Alkali unverändert l.; beim Erwärmen der Fl. tritt Verseifung ein, beim Durchleiten von Wasserdampf spaltet die *Ketocumarancarbonsäure* (III.) Kohlens. ab, und es destilliert dann Ketocumaran (I.) vom F. 97° über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1867—69. 10/7. [5/6.] Chem. Lab. d. k. k. technolog. Gewerbemuseums zu Wien.) Stelzner.

Francis R. Japp u. **Alexander Findlay**, *Kondensationen von Anhydroacetonbenzil und seinen Homologen mit Aldehyden.* Die Vff. finden, dafs Anhydroacetonbenzil (Diphenylcyklopentenolon) und Benzaldehyd bei Ggw. von alkoh. Kalilauge nach folgender Gleichung reagieren:

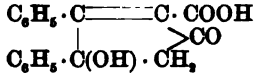
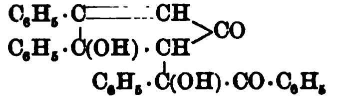


Es bildet sich *Benzylidenanhydroacetonbenzil* (F. 230°). In gleicher Weise entsteht aus Anhydroacetonbenzil und Cuminaldehyd *Cumylidenanhydroacetonbenzil*, $C_{27}H_{24}O_2$ (F. 148°), und mit Cinnamylaldehyd *Cinnamylidenanhydroacetonbenzil*, $C_{26}H_{20}O_2$ (F. 222°). Durch Reduktion mit Jodwasserstoffs. liefert Benzylidenanhydroacetonbenzil eine *Verbindung* $C_{24}H_{18}O$ (F. 182°), die wahrscheinlich *Benzylidendiphenylcyklopentenon* ist.

Da die oben beschriebene Kondensation des Benzaldehyds nur stattfinden kann mit Verbb., bei denen die CH_2-Gruppe intakt ist, so beweist das Nichteintreten dieser Rk., z. B. für die Monoalkylderivate des Anhydroacetonbenzils, die Konstitution I. Andererseits mufs die *Anhydroacetonbenzillävulinsäure*, die bei dieser Rk.

I.  II. 

Benzyliden-α-anhydrobenzillävulinsäure (F. 214—216°) liefert, die Konstitution II. haben, und eine analoge Konstitution (III.) kommt aus dem gleichen Grunde der *Anhydroacetonbenzilcarbonsäure* zu, deren *Benzylidenverbindung*, $C_{25}H_{18}O_4$, den F. 245° hat.

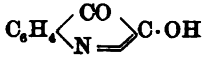
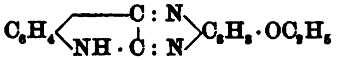
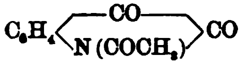
III.  IV. 

Anhydroacetonbenzil giebt mit Benzil und alkoh. Kalilauge das schon bekannte *Anhydroacetondibenzil* (J. Chem. Soc. London **47**. 33), das demnach Formel IV. haben mufs. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 164—65. 24/6.) POSNER.

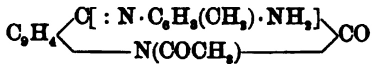
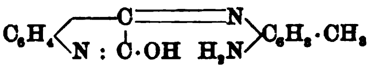
M. Weiler, *Über die Spaltbarkeit von Homologen des Benzophenons durch Halogenwasserstoffsäuren.* Von KLAGES und LICKROTH sind vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1549; C. **99**. II. 94) zahlreiche Ketone auf ihr Verhalten gegen Phosphors. geprüft worden; den von diesen Autoren beobachteten Spaltungsregelmäſsigkeiten entsprechen die von dem Verfasser bei Anwendung von Halogenwasserstoffsäuren erzielten Resultate. Es ergab sich nämlich, dafs das *Mesitoylmesitylen*, $(CH_3)_3^{2,4,6}\cdot C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2^{3,5}$ (konzentrisch gruppierte Prismen aus PAe.; F. 84 bis 85°; Lsg. in konz. Schwefels. citronengelb, nach Salpeterzusatz farblos), welches aus *Mesitoylchlorid*, $(CH_3)_3^{2,4,6}\cdot C_6H_2\cdot COCl$ (stark lichtbrechendes Öl von benzoylchloridähnlichem Geruch; Kp_{10}. 109,5°), und *Mesitylen*, $C_6H_3(CH_3)_3^{1,4,6}$, in CS_2 mittels $AlCl_3$ erhältlich ist, durch achtstündiges Erhitzen mit HJ + P auf 160—180° zu 50% in Mesitylen u. *Mesitylensäure*, $(CH_3)_2^{3,5}\cdot C_6H_3\cdot COOH$, gespalten wird, während das zu erwartende Reduktionsprod., das *Pentamethyldiphenylmethan*, $(CH_3)_3^{2,4,6}\cdot C_6H_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2^{3,5}$ (flache Nadeln aus A.; F. 67—68°), nur in geringer Menge entsteht. Unter ähnlichen Bedingungen spaltet konz. Salz. zu 15%, während durch Kochen mit alkoh. NaOH oder Natriumamylat in Amylalkohol nur minimale Mengen der Spaltungsprodd. erzielt wurden, und Zinkstaub + wss.-alkoh. KOH glatt das zugehörige Hydrol lieferten, welches durch HJ + P dann leicht zum obigen Pentamethyldiphenylmethan reduzierbar war. — Das *Benzoylmesitylen*, $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2\cdot(CH_3)_3^{2,4,6}$, wird von konz. Salzs. zu 40%, von konz. HBr zu 62% in Benzoës. und Mesitylen gespalten. — Nachdem der Vf. dann eine Litteraturzusammenstellung über bereits bekannte analoge Spaltungen gegeben hat, kündigt er eine Unters. darüber an, in wieweit o-substituierte, aromatische Alkohole sonst allgemein gültige Rkk.

nicht zeigen; es hat sich bisher herausgestellt, daſs das oben erwähnte *Pentamethylbenzhydrol*, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2(CH_3)_3$, weder mit Benzoylchlorid + NaOH, noch mit Essigsäureanhydrid, noch mit k. Phenylisocyanat sich umsetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1908—11. 10/7. [20/6.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZNER.

L. Marchlewski und **L. G. Radcliffe**, *Zur Kenntnis des Isatins*. Das durch Reduktion von (technischem) o-Nitro-p-phenetidin leicht erhältliche *p-Äthoxy-o-phenylendiamin*, $(C_2H_5O)^4 \cdot C_6H_3(NH_2)_2^{1,2}$, reagiert mit *Isatin* (I.) völlig analog dem o-Phenylendiamin (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 194; C. **96**. I. 599). Beim Erwärmen in essigsaurer Lsg. bildet sich ein *Äthoxyindophenazin* (II.); hellgelbe Nädelchen aus A. oder Eg.; F. 225°; zll. — *Acetylpseudoisatin* (III.) lieferte

I.

II.

III.


beim Erwärmen mit Äthoxyphenylendiamin das *Acetylpseudo-o-aminoäthoxyphenimesatin* (IV.) als weiſsen, semikrystallin. Nd., aus welchem beim Erwärmen mit Sodalsg. *Äthoxy-o-aminophenimesatin* (V.) hervorging. Glänzende, gelbe Nädelchen

IV.

V.


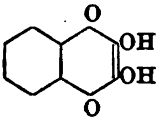
aus A.; F. 234—235°; ll. in h. A., Ä., $CHCl_3$; in ätzenden Alkalien mit hellgelber Farbe l.; Lsg. in konz. Salzs. braungelb, in konz. Schwefels. rotbraun, nach Zusatz von Ä. kirschrot; wandelt sich beim Erhitzen mit Eg. oder konz. Salzs. auf 140° in Äthoxyindophenazin (II.) um. — Die Rk. zwischen Isatin u. in einer Aminogruppe substituierten Diaminen, z. B. Äthyl-o-toluylendiamin, $CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot C_2H_5$, führt zu verschiedenen Prodd., über welche die Vff. noch berichten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1869—72. 10/7. [11/6.] Manchester.) STELZNER.

A. Zaharia, *Über die Löslichkeit des Camphers in Salzsäure*. Campher gilt als swl. in W., ist aber thatsächlich zl. Die wss. Lsg. trübt sich milchig auf Zusatz von Soda- oder NaCl-Lsg. In konz. HCl ist Campher in hohem Grade l., und zwar zunehmend mit der Konzentration der S. und Erniedrigung der Temperatur. Reiner Campher wird hierbei orangegelb, unreiner rötlich gelb, allmählich tief rot werdend. Ein Überschuſs von Campher wird hellbraun. Durch neue Mengen HCl kann eine in Arbeit genommene Menge Campher bis auf einen geringen harzartigen Rest gel. werden. Auf Zusatz einiger weniger Tropfen Salpeters. scheidet sich aus der salzs. Lsg. ein Öl ab, das mit W. versetzt wieder Campher liefert, ebenso bei der Dest. Durch den elektrischen Strom zersetzt sich die salzs. Lsg. in der Art, daſs sich an der negativen Elektrode unter Erwärmung H abscheidet, an der Anode aber eine Fl., die an Luft oder mit W. wieder Campher giebt. Eine Entw. von Chlor findet nicht statt. Beim Einleiten von Chlor in eine salzs. Lsg. von Campher scheidet sich ein gleiches Öl erst nach längerer Zeit ab, beim elektrischen Strom aber fast momentan.

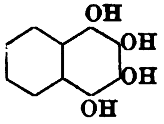
Quantitative Bestimmungen der in Lsg. gehenden Camphermenge konnten der Flüchtigkeit des Camphers wegen nur ungenau vorgenommen werden, die Polarisation versagt, da die Drehung mit dem HCl-Gehalte wechselt. Durch Bestimmung der DD. weist Vf. nach, daſs die Löslichkeit des Camphers mit der Verdünnung der HCl und Erhöhung der Temperatur schnell abnimmt. Eine bei 0° gesättigte Salzs. mit 35,74% HCl hat die D. 1,1405. Gegen HJ scheint sich Campher ähnlich zu verhalten. (Buletinul societătiĭ de sciinte din Bucuresci **8**. 53—61. 3/7. Bukarest.) WOY.

Th. Zincke und **A. Ossenbeck**, *Über Isonaphtazarin, Tetraoxynaphtalin und Tetraketohydronaphtalin.* Die B. des Isonaphtazarins (I.) aus β-Naphtochinon ist nicht aufgeklärt, da ersteres jedenfalls ein Oxydationsprod. des letzteren ist, merkwürdigerweise aber nicht durch Oxydationsmittel, sondern sogar bei Ggw. von schwefliger S. entsteht. Nach vorliegender Arbeit wird es wahrscheinlich, daſs als Zwischenprod. Tetraoxynaphtalin gebildet wird, das leicht in Isonaphtazarin übergeht. Der Oxydationsvorgang wird hierdurch allerdings auch nicht aufgeklärt.

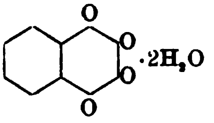
I.



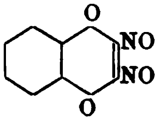
II.



III.



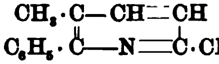
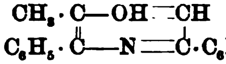
IV.



Experimenteller Teil. *Isonaphtazarin* wird am bequemsten dargestellt, indem man zu β-Naphtochinon und W. solange eine unterchlorige S. enthaltende Chlorkalklsg. zufliefsen läfst, bis eben alles Chinon gel. ist, essigsauer macht u. mit wenig Salzs. zum Sieden erhitzt, wobei sich die Verb. ausscheidet. Braune, glänzende Blättchen aus Eg. oder rote Nadeln aus Toluol, F. 280°. Löst sich in Alkali mit tief blauer Farbe, die nach einiger Zeit verschwindet. Hierbei entsteht durch Oxydation *Phenylglyoxylcarbonsäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOH$. Mit Acetylchlorid entsteht eine *Monoacetylverbindung* $C_{10}H_4O_2(OH)OC_2H_3O$. Orangefarbene Nadeln aus Eg., F. 172°, wl. in Bzl., zll. in A. Essigsäureanhydrid liefert eine *Diacetylverbindung* $C_{10}H_4O_2(OC_2H_3O)_2$. Fast weifse Nadeln aus Bzl., F. 105°, ll. in h. Eg., A., Bzl. Erhitzt man Isonaphtazarin mit 3 Tln. Zink und 20 Tln. verd. Schwefels., so scheidet sich beim Erkalten *Tetraoxynaphtalin* aus. Weifse, silberglänzende Blättchen, leicht zersetzlich unter teilweiser Umwandlung in Isonaphtazarin. *Acetylverbindung*, $C_{10}H_4(OC_2H_3O)_4$. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat. Weifse Nadeln aus Eg., F. 220°, swl. in A. und Bzl. Kocht man Isonaphtazarin 3 Stdn. mit 3 Tln. Zink und 20 Tln. verd. Salzs. unter Zusatz von etwas A., so erhält man beim Einengen *Naphtopyrogallol*. Übergiefst man Isonaphtazarin mit $^1/_2$ Teil W. und 2,5 Tln. Eg., versetzt unter Kühlung mit 2 Tln. Salpeters. vom D. 1,2 u. leitet dann Chlor ein, so erhält man beim Verdunsten *Tetraketohydronaphtalin* (III.). Grofse, farblose Prismen aus verd. Salpeters., zll. in den meisten Solvenzien, wl. in Bzl. und Lg., F. 135° unter Zers. Liefert mit Phenylhydrazin im wesentlichen nur Isonaphtazarin. Mit Anilin entsteht *β-β-Anilidooxy-α-naphtochinon* und mit o-Phenylendiamin *Naphtodiphenazin*, welche beide bekannt sind. Beim Kochen mit einer Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin bildet sich ein *β-β-Dioxim*. Grauweifse, glänzende Blättchen (swl. in allen Solvenzien), F. 228°, die mit Acetylchlorid bei 100° kein Anhydrid, sondern eine *Acetylverbindung*, $C_{10}H_4O_2(NOC_2H_3O)_2$ oder $C_{10}H_4(NO)_2(OC_2H_3O)_2$, liefern. Feine, farblose, strahlig gruppierte Nadeln, F. 160° unter Zers., wl. in A., Bzl., ll. in Eg. Kocht man das Dioxim in Eg.-Lsg. längere Zeit mit überschüssigem o-Phenylendiamin, so bildet sich wiederum Naphtodiphenazin. Kocht man das Dioxim mit Essigsäureanhydrid und Natriumaceton, so bildet sich *Diketonaphtofurazan*, $C_{10}H_4O_2{<}^{N}_{N}{>}O$, es muſs also ein o-Dioxim vorliegen. Lange, gelbliche Nadeln aus A., F. 198°, sll. in Aceton, l. in Bzl., Eg., A., unl. in W. Erhitzt man das Dioxim mit Eg. und Salpeters. vom D. 1,4, so scheidet sich beim Erkalten *β-β-Dinitroso-α-naphtochinon* (IV.) ab. Gelbe, seidenglänzende Blättchen aus Eg., F. 251°, l. in Bzl. u. sd. Eg. Hydroxylamin wirkt auf diese Verb. nicht ein. Beim Erhitzen mit verd. Sodalsg. bis zur Lsg., Ansäuern u. Ausäthern liefert diese Verb. eine *Säure* $COOH.C_6H_4.CO.C(NO){=}C{=}NOH$ oder $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(NO){=}CHNO$, sll.

in A. und Ä., ll. in W., Bzl. Flache Nadeln aus Ä., F. 187° unter B. von Phtalsäureanhydrid (und Blaus. oder Knalls.). Silbersalz, weifser, krystallinischer Nd. *Methylester*, $C_{11}H_8O_5N_2$, farblose Tafeln aus Aceton, F. 155°, ll. in Eg., A., wl. in W., Bzl. Beim Erhitzen mit Barytw. spaltet die S. Phtals. ab. Durch Reduktion der S. entsteht nicht, wie erwartet, eine Diamidos., sondern eine *Säure* von der Zus. $C_{10}H_8O$. Farblose Blättchen aus Aceton-Bzl., F. 145°, ll. in Ä., wl. in Bzl. (Liebig's Ann. **307**. 1—28. Juni. [15/3.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

M. Scholtz, *Überführung der Oxime ungesättigter Ketone in Pyridinderivate*. Der Vf. hat früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1726; C. **95**. II. 448) gezeigt, dafs sich durch trockene Dest. das Cinnamylidenacetoxim, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C(: N \cdot OH) \cdot CH_3$, in α-Methyl-α'-phenylpyridin und das Cinnamylidenacetophenonoxim, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C(: N \cdot OH) \cdot C_6H_5$, in α,α'-Diphenylpyridin überführen lassen; den gleichen Rkk. wurden jetzt die entsprechenden Derivate des *α-Methylzimmtaldehyds*, $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CHO$ (Kp_{16}. 131—132°), unterworfen. Der nach v. Miller und Kinkelin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 526) aus Benzaldehyd und Propionaldehyd bereitete Aldehyd liefs sich mit Aceton in alkal. Lsg. zum *Methylcinnamylidenaceton*, $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$, kondensieren; gelbe Nadeln aus A.; F. 62°; sll. in A., Ä.; giebt mit konz. Schwefels. eine blutrote Färbung. Das *Oxim*, $C_{13}H_{15}NO$, dieses Ketons krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 128° und giebt, trocken destilliert, das *α,β'-Dimethyl-α'-phenylpyridin* (I.), ein gelbliches Öl vom Kp. 286—288° (korr.). — Pt-Salz, $(C_{13}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln aus W.; F. 220° unter Aufschäumen. — Pikrat, $C_{13}H_{13}N \cdot C_6H_3N_3O_7$. Haufwerk gelber Nadeln aus W.; F. 179—180°. — *Methylcinnamylidenacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Glänzende, gelbe Blättchen aus A.; F. 81°; giebt mit konz. Schwefels. ebenfalls eine blutrote Färbung. — *Oxim*, $C_{18}H_{17}NO$. Gelbliche Nadeln aus A.; F. 165°. — *α,α'-Diphenyl-β-methylpyridin* (II.). Dickes, gelbes Öl;

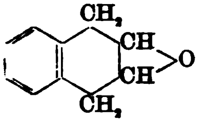
I. 
II. 

Kp_{25}. 253—255°. — Pt-Salz, $(C_{18}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orange Nadeln aus W. — Das Au-Salz ist ölig. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_{18}H_{15}N \cdot HCl + 2HgCl_2$. Nadeln aus W.; F. 160°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1935—39. 10/7. [26/6.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) Stelzner.

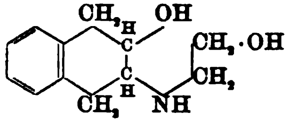
Ludwig Knorr, *Beiträge zur Kenntnis der Morpholinbasen. [III. Abhandlung.] Über die Naphtalanmorpholine.* I. *Naphtalanmorpholin*, $C_{12}H_{15}NO$ = III., bildet sich aus Tetrahydronaphtylenoxyd (I.) u. Äthanolamin, $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, indem das beim Erhitzen entstehende ölige *Oxäthylamidotetrahydro-β-naphtol* (II.) durch Schwefelsäure von 60% bei 150—160° kondensiert wird. Trennung von einer beigemengten tertiären Base durch die Nitroso- oder Benzoylverbindung. Harte Prismen. F. 62—63°. Kp_{764}. 312°. In den meisten organischen Mitteln ll., in W. wl. Mit Wasserdampf langsam flüchtig. Die wss. Lsg. reagiert stark alkal. und liefert Ndd. mit den meisten Alkaloidreagenzien. Wirkt schlaferzeugend. Die Salze krystallisieren meist gut und sind wl. Hydrochlorat, ll. in W.; F. 275°. $(C_{12}H_{15}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, flache Prismen; Zers. gegen 225°. $C_{12}H_{15}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$; sichelförmig angeordnete Prismen; Zers. gegen 225°. Pikrat, $C_{12}H_{15}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$; moosartig angeordnete Krystallskelette aus W., in denen es swl. ist; Zers. gegen 250°. — *1-Nitrosonaphtalanmorpholin*, $C_{12}H_{14}N_2O_2$. Kurze, flache Nadeln aus A. F. 161°. Ist noch basisch, giebt mit rauchender Salzs. in der Kälte ein krystallinisches Chlorhydrat; beim Erwärmen findet glatte Spaltung statt. — *1-Benzoylnaphtalanmorpholin*, $C_{19}H_{19}NO_2$. B. Aus dem rohen Naphtalanmorpholin nach Schotten-Baumann. Prächtig irisierende Blättchen aus A. F. 194°.

II. *1-Oxäthylnaphtalanmorpholin*, $C_{14}H_{19}NO_2$ = IV. B. Aus Naphtalanmorpholin und Äthylenoxyd bei 100°, oder aus Tetrahydronaphtylenoxyd u. Diäthanolamin durch Kondensation des zuerst entstehenden Dioxäthylamidotetrahydro-β-naphtols mit Schwefels. (nebenher entsteht das isomere *Morpholyltetrahydronaphtol*, s. unten), Krystalle aus Aceton, Blättchen aus W. F. 105—108°. Kp_{160}. gegen 300°. In A.,

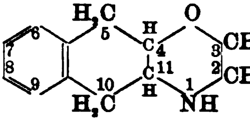
I.



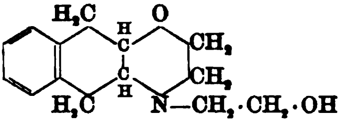
II.

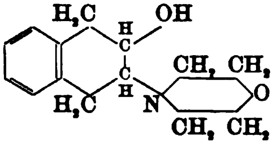


III.



Bzl. ll., in 4 Tln. Aceton u. in 6 Tln. sd. W. l. Die wss. Lsg. reagiert stark alkal. und zeigt Alkaloidrkk. $C_{14}H_{19}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fiederartig verwachsene Spiefse aus W.; Zers. gegen 213°. — Prikrolonat (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 914; C. **97**. I. 1154), $C_{14}H_{19}NO_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$; moosartig verwachsene Prismen; Zers. gegen 245°. $(C_{14}H_{19}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$; kugelige Krystallaggregate; Zers. gegen 235°. — *Morpholyltetrahydronaphtol* (?), $C_{14}H_{19}NO_2$ = V. B. s. oben. Dickes Öl. Kp_{159}. 300—310°.

IV. 

V. 

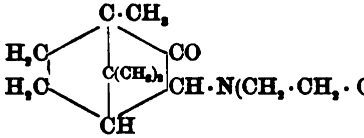
In A. ll. — III. *1-Methylnaphtalanmorpholin*, $C_{13}H_{17}NO$. B. Wie die des Naphtalanmorpholins unter Verwendung von Methyläthanolamin. Krystalle. F. 57—58°. Kp_{758}. 317° (i. D.). In organischen Mitteln ll.; in W. wl. Mit Wasserdampf mäfsig flüchtig. Die Salze krystallisieren gut. Hydrochlorat, Krystalle aus A. $(C_{13}H_{17} \cdot NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$; Oktaeder oder Würfel; Zers. gegen 250°. — $C_{13}H_{17}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$; rhombische Blättchen; Zers. gegen 235°. Pikrat, $C_{19}H_{21}N_4O_9$, kurze Prismen aus W. F. 206—208°. — Pikrolonat, $C_{13}H_{17}NO \cdot C_{10}H_8N_4O_5$; gelber Nd. — *Dimethylnaphtalanmorpholiniumhydroxyd*, entsteht als stark alkal. Lsg. durch Silberoxyd aus dem Jodmethylat des Methylnaphtalanmorpholins, $C_{14}H_{20}NOJ$. Das Hydroxyd liefert mit Alkaloidreagenzien wl. Ndd. Spaltet sich beim Eindampfen in Naphtalin u. Äthanoldimethylamin. $C_{14}H_{19}NOJ$, flache Nädelchen aus W.; sd. Natronlauge spaltet zum *Dihydro-β-naphtoläther* des *Dimethylaminoäthanols* und dann zu Naphtalin u. Äthanoldimethylamin:

$$C_{14}H_{20}NOJ + NaOH = NaJ + H_2O + C_{10}H_9 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot N(CH_3)_2 \longrightarrow C_{10}H_8 + HO \cdot C_2H_4 \cdot N(CH_3)_2.$$

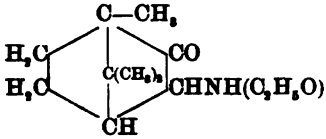
Pikrat, flache Spiefse aus W. F. 206—208°. — Chlorplatinat, Oktaeder. — Chloraurat, lange, flache Nadeln. — Vf. weist auf die Analogie der Spaltung des Jodmethylats mit dem Abbau des *Codeïns* über Methylmorphimethin zu Methyldioxyphenanthren und Äthanoldimethylamin hin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1113). — IV. *1-Äthylnaphtalanmorpholin*, $C_{14}H_{19}NO$. B. Aus Äthyläthanolamin und Tetrahydronaphtylenoxyd. Öl. Kp_{755}. 322° (i. D.). Ist mit Wasserdampf etwas leichter flüchtig, sonst der Methylverb. sehr ähnlich. Die Salze krystallisieren zum Teil nicht sofort. Hydrochlorat, kurze Prismen aus A. F. 237—238°. — $(C_{14}H_{19}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 6H_2O$; Krystallwarzen; Zers. gegen 220°. — Pikrolonat, Krystallwarzen aus A.; Zers. gegen 235°. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{22}NOJ$. Krystallinisch erstarrendes Öl aus W. Zers. gegen 205°. In Ä. unl. (LIEBIG's Ann. **307**. 171—87. 30/6. [14/3.] Jena. Chem. Lab. der Univ.) RASSOW.

Ludwig Knorr, *Beiträge zur Kenntnis der Morpholinbasen. [IV. Abhandlung.]* **Paul Duden**, *Über Morpholinbasen der Campherreihe. Camphenmorpholine* enthalten den Morpholinring in naphtalinartiger Verkettung mit dem Camphermolekül. Es wurden aus Amidocampher und dessen Methylverb. durch Erhitzen mit zwei, bezw. einem Molekülen Äthylenoxyd gewonnen: *Dioxäthylamidocampher* (I.), *Oxäthylamidocampher* (II.) und *Methyloxäthylamidocampher* (III.); daraus durch Dest. unter vermindertem Druck oder durch Erhitzen mit mäfsig verdünnten SS. *Oxäthylcamphenmorpholin* (IV.), *Camphenmorpholin* (V.) und seine *Methylverbindung* gewonnen; die letztere wurde durch Reduktion in *Methylcamphanmorpholin* (VI.) übergeführt, das direkt aus Methylamidoborneol u. Äthylenoxyd nicht erhalten wurde.

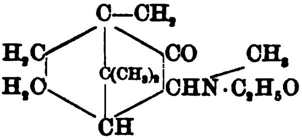
I.

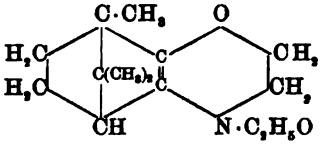


II.

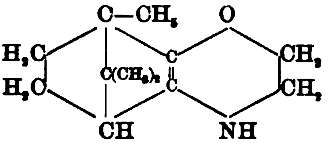


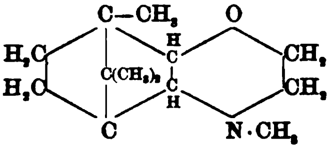
Experimenteller Teil. *Dioxäthylamidocampher*, $C_{14}H_{25}NO_3$ = I. B. aus Amidocampher, 2 Mol. Äthylenoxyd und etwas feuchtem Ä. bei 100—110°. Öl, das auch im Kältegemisch nicht erstarrt. In k. W. zl., scheidet sich beim Erhitzen als Öl ab. Mit Wasserdampf unflüchtig. Reduziert h. Fehling'sche Lsg. Das Jodmethylat ist ölig. Pikrat, $C_{14}H_{25}NO_3 + C_6H_3N_3O_7$, dünne Blättchen aus A., F. 139 bis 140°. Geht bei der Dest. oder beim Erhitzen mit verd. SS. über in *Oxäthylcamphenmorpholin*, $C_{14}H_{23}NO_2$ = IV. Reinigung durch Wasserdampfdest. oder durch die Salze. Schwach gelbliches Öl, das im Kältegemisch nicht erstarrt. Kp_{70}. 205 bis 210°; Kp_{740}. 240°. Mit Wasserdampf langsam flüchtig. Reagiert nicht mit Fehling'scher Lsg. — Jodhydrat, perlmutterglänzende Blättchen, F. 169—170°. Pikrat, $C_{14}H_{23}NO_2 + C_6H_3N_3O_7$, schwertförmige Prismen aus W., F. 127°. — *Camphen-*

III. 

IV. 

morpholin, $C_{12}H_{19}NO$ = V. Wird aus dem unreinen Oxäthylamidocampher, der aus Amidocampher mit einem Molekül Äthylenoxyd entsteht, durch längeres Erhitzen (zur Umwandlung von unverändertem Amidocampher in Dihydrocamphenpyrazin) in geringer Ausbeute gewonnen. Öl von intensivem, eigentümlich süfslichem Geruch. Kp_{751}. 241—243°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Alkal. reagierende,

V. 

VI. 

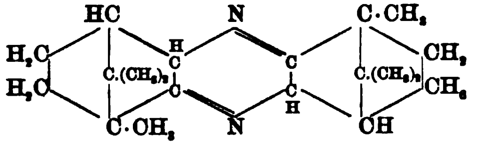
sekundäre Basis. Reduziert Fehling'sche Lsg. nicht. Pikrat, $C_{12}H_{19}NO + C_6H_3N_3O_7$, derbe Prismen aus A.; Zers. bei 196—198°. — *Methyloxäthylamidocampher* (III.) bildet sich glatt aus Methylamidocampher u. Äthylenoxyd bei 100°. Schwach bräunliches, geruchloses, dickes Öl. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Beim Erhitzen mit

Säuren oder durch Destillation entsteht *Methylcamphenmorpholin*, $C_{12}H_{21}NO$. Öl von intensivem, süfslichem Geruch. Kp_{763}. 240—241°. Gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich; FEHLING'sche Lsg. wird nicht verändert. Das Jodmethylat bildet dicke Säulen aus A.-Ä. vom F. 194°. Das Sulfat (farblose Blättchen) und Hydrochlorat (sublimiert Nadeln) sind in W. ll. Pikrat, $C_{12}H_{21}NO + C_6H_3N_3O_7$, Blättchen aus W. Chlorplatinat, vierseitige Doppelpyramiden; F. 204—205°. Natrium in sd. A. reduziert zu *Methylcamphanmorpholin*, $C_{12}H_{23}NO$ = VI. Dicke Prismen aus W. oder feine Nädelchen aus Lg., F. 101°, Kp. 252—254°. In organischen Mitteln u. h. W. ll. — Hydrochlorat, lange, feine Nadeln; sublimierbar. Hydrojodat, baumartig verzweigte Nadeln, in W. wl., Zers. über 250°. Pikrat, Prismen aus W., F. 195°. — *Jodmethylat*, quadratische Blättchen aus W., spaltet sich bei 250°. Seine Base liefert ein Chlorplatinat, Prismen, F. 127°. (LIEBIG's Ann. **307**. 187—99. 30/6. [14/3.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.) RASSOW.

Ludwig Knorr, *Beiträge zur Kenntnis der Morpholinbasen. [V. Abhdlg.]* **Eduard Knorr**, *Über das 1-Methyl-3-morpholon, ein basisches δ-Lakton.* Als Analoga zum Dioxäthylamin und dem daraus entstehenden Morpholin (vgl. KNORR, LIEBIG's Ann. **301**. 1; C. **98**. II. 486) hat Vf. die Einw. von Äthylenoxyd auf Amidoss., und zwar da die Prodd. aus Glykokoll sich nicht trennen liefsen, auf das *Methylglykokoll* (das Sarkosin) dargestellt. Dabei entsteht *Oxäthylsarkosin*: $HO\cdot C_2H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, eine S., die durch Erhitzen glatt in ihr Lakton, *1-Methyl-3-morpholon*, $CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO$ (Ring über O geschlossen), übergeht. Dieses wird durch W., schneller noch durch Alkalien und SS. zur Oxys. wieder aufgespalten.

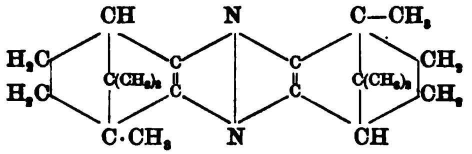
Oxäthylmethylamidoessigsäure (*Oxäthylsarkosin*), $C_5H_{11}O_3N$. B. Aus Sarkosin und Äthylenoxyd in wss. Lsg. bei 80—90°. Reinigung durch Überführung in das Lakton vermittelst Dest. und Versetzen mit 1 H_2O. Nadeln, F. 132—133°. Zerfliefst sofort an feuchter Luft; reagiert neutral. $(C_5H_{10}NO_3)_2Cu$, ultramarinblaue, tafelförmige Krystalle; in k. W. zl. — *1-Methyl-3-morpholon*, $C_5H_9NO_2$. (Bei der Darst. aus der rohen Oxys. krystallisiert aus den letzten Anteilen eine Verb. F. 190—191°, Nadeln aus Ä.) Klares, leicht bewegliches Öl von stark alkal. Rk. und schwachem, pyridinähnlichem Geruch. Kp_{775} 233°. Wird durch W. langsam, durch SS. schnell in die Oxys. umgewandelt. $C_5H_9O_2N + HCl$; sehr hygroskopische Krystalle. Pikrat, blafsgelbe, winzige Krystalle aus ätherischer Lsg.; F. 190—192°. Addiert in ätherischer Lsg. Jodmethyl zur Verb. $C_6H_{12}O_2NJ$. Weifse Krystalle. Zers. gegen 218°. In W. ll., wl. in A. $C_6H_{12}O_2NAuCl_4$; feine Nadeln; F. 205—207°. (LIEBIG's Ann. **307**. 199—207. 30/6. [14/3.] Jena. Chem. Lab. der Univ.) RASSOW.

Paul Duden, *Über synthetische Basen der Terpen- und Camphergruppe.* Vf. hat versucht, im Gegensatz zu den bisherigen Arbeiten, die den Abbau und Aufbau der Terpene und Campher selbst bezweckten, aus Verbb. dieser Reihen synthetisch kompliziertere Verbb. aufzubauen, und dabei Pyrazin-, Morpholin- (siehe die vorvorige Abhandlung), Pyrrol- und Pyridin-Abkömmlinge erhalten.

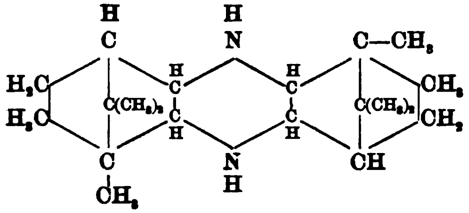
I. 

I. Abhandlung. **P. Duden** und **W. Pritzkow**, *Über das Dicamphenpyrazin.* Amidocampher geht beim Schmelzen und beim Erhitzen, am besten längere Zeit auf

dem Wasserbade, in *Dihydrodicamphenpyrazin* (I.) über, dieses liefert durch Oxydation in saurer Lsg. *Dicamphenpyrazin* (II.), welches durch $SnCl_2$ in I. wieder übergeht. Na und sd. A. führt beide in *Dicamphanpiperazin* (III.) über. *Dihydrodicamphenpyrazin* (*Anhydrobisaminocampher*), $C_{20}H_{30}N_2$ = I. (*Camphimid*, das von SCHIFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 1404; **14**. 1376 nicht rein erhalten wurde), entsteht nicht bei Ggw. von SS. Derbe, prismatische, farblose Krystalle aus Lg., F. 116°. In organischen Mitteln ll., in W. kaum l. Schwache Base; wird durch CO_2

II. 

in äther. Lsg. nicht gefällt. Mit Wasserdampf langsam flüchtig. Wird durch alkal. Oxydationsmittel nicht verändert. SS. spalten zu Aminocampher auf. Jodmethyl wird zu einem öligen Prodd. addiert. Ist giftig. — Salze, $C_{20}H_{30}N_2 \cdot 2HCl$, durch HCl in A.; verliert über Kali ein HCl und geht über in das auch durch wss. Salzs. entstehende Salz $C_{20}H_{30}N_2 \cdot HCl$; lange, flache Prismen aus W.; F. 258°. Nitrat, Nädelchen; F. 88°. Pikrat, $C_{26}H_{33}N_5O_7$, Blättchen aus A. $C_{20}H_{30}N_2 \cdot AgNO_3 + H_2O$; lange Nadeln aus A.; Zers. 187°. — Saure Oxydationsmittel (HNO_3, NH_3, $FeCl_3$ etc.) führen es über in *Dicamphenpyrazin*, $C_{20}H_{28}N_2$ = II. Lange, spiefsige Krystalle aus A., F. 157°, Kp_{748}. 326°. Aus neutraler, saurer und alkal. Lsg. mit Wasserdampf leicht flüchtig. Schwache Base; l. in konz. SS., durch W. unverändert fällbar. Wird durch sd. HNO_3 und konz. H_2SO_4 nicht angegriffen. — Salze. Hydrochlorat, krystallinisches Pulver, verliert über Kali sein HCl. Platinat, orangegelbe Prismen. Goldsalz, Zers. 240°. $C_{20}H_{28}N_2HgCl_2$, Nadeln aus verd. A.; Zers. 249°. Silbernitratdoppelsalz, dünne Täfelchen aus verd. A., Zers. über 270°. — *Dicamphenpyrazinjodmethylat*, $C_{20}H_{28}N_2 \cdot CH_3J + H_2O$. Lange, konzentrisch angeordnete Nadeln aus W. Verliert über H_2SO_4 das H_2O und färbt sich dabei citronengelb. Beim Schmelzen und Erhitzen mit Alkalien wird Dicamphenpyrazin zurückgebildet. Silberoxyd giebt eine stark alkal. Lsg., die mit $PtCl_6H_2$ einen orange Nd. liefert: $(C_{20}H_{28}N_2 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$; kleine Prismen; Zers. über 260°. — *Dicamphanpiperazin*, $C_{20}H_{34}N_2$ = III. B. aus Dihydrodicamphenpyrazin u. Dicamphenpyrazin durch Na u. sd. A. Trennung von nur zum Teil hydrierten und isomeren Basen (? F. 117°) durch das wl. Hydrochlorat oder das Nitrosamin. Krystalle aus A., F. 147°. Mit Wasserdampf

III. 

flüchtig. Ziemlich starke, sekundäre Base; die Salze mit 1 Äqu. S. reagieren neutral, die mit 2 Äqu. sauer. Bläut Lackmus. In organischen Mitteln ll., in W. fast unl. $C_{20}H_{34}N_2 \cdot 2HCl$; feiner, krystallin. Nd., aus A. Nadeln; F. über 275°; in Salzs. swl. Nitrat, lange Nadeln, swl. Sulfat, Prismen, zl. Pikrat, Blättchen; Zers. gegen 235°. — *Dinitrosamin*, $C_{20}H_{32}N_4O_2$. Grünlichgelbe Krystallblättchen (sechsseitige Täfelchen)

aus A., F. 215°. In k. A. und Ä. wl., in W. unl. Zeigt die LIEBERMANN'sche Rk. Wird durch (alkoh.) Salzs. leicht gespalten. (LIEBIG's Ann. **307**. 207—30. 30/6. [25/3.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.) RASSOW.

A. Tschirch, *Untersuchungen über die Sekrete.* 30. **A. Knitl**, *Über das Umbelliferenopopanax.* Als Untersuchungsmaterial verwendeten Vff. ein von THOS. CHRISTY & CIE. in London bezogenes Opopanax, das angeblich von der Umbellifere Opopanax cheronium Koch stammte. Beim Extrahieren der Droge mit A. blieb als Rückstand 33,782°/₀ Gummi. Durch Ausschütteln der alkoh. Harzlsg. mit PAe. wurde das äth. Öl (8,3°/₀) durch darauffolgendes Abdestillieren des A. das Reinharz (53,7°/₀), das zu 1,9°/₀ der Droge in Ä. unl. war, erhalten. Aus der äth., stark sauer reagierenden Reinharzlsg. konnte durch konz. Natriumdisulfitlsg. *Vanillin* in einer Ausbeute von 0,002 72°/₀, durch Ausschütteln der vom Aldehyd befreiten äth. Reinharzlsg. mit 2—5°/₀ig. Na_2CO_3-Lsg. bis zur neutralen Reaktion *freie Ferulasäure*, $C_{10}H_{10}O_4$, in einer Ausbeute von 0,216°/₀ isoliert werden. Durch täglich etwa achtstündiges Verseifen mit K_2CO_3-Lsg. oder verd. H_2SO_4 wurde der Harzester, der in Ä. l. Teil des Reinharzes, ein *Ferulasäureester des Oporesinotannols* in 4 Monaten in seine Komponenten, S. u. A., zerlegt, jedoch war die Ausbeute an reiner Ferulas. nur sehr gering. Der Harzalkohol, das *Oporesinotannol*, $C_{12}H_{13}O_2(OH)$, gehört zur Reihe der Resinotannole, gereinigt ein hellbraunes, leichtes, geschmack- und geruchloses Pulver, l. in A. (mit neutraler Rk.), Kalilauge, Chlf., Eg. und Aceton, kl. in Ä., NH_3, Bzl., Toluol und CS_2, unl. in PAe. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf eine Lsg. des Tannols in 5°/₀iger Kalilauge entsteht eine *Monobenzoylverbindung*, $C_{12}H_{13}O_2(C_6H_5CO)$, hellbraunes, in A. unl. Pulver. Konz. HNO_3 reagiert auf das Tannol unter B. von Oxals. und Pikrins. Einw. von Br, Reduktionsverss. und Kalischmelze lieferten wenig greifbare Prodd. *Umbelliferon* konnte auch bei der trockenen Dest. des gummifreien Harzes nicht aufgefunden werden.

Das gereinigte Gummi, ein blendend weißes, amorphes, beim Kauen schleimiges, geruch- und geschmackloses Pulver, enthielt im Mittel 3,53°/₀ Asche, 1,67°/₀ Ca und 0,19°/₀ Mg. Durch Fällen der mit HCl angesäuerten, konz., wss. Gummilsg. durch absol. A. und weiteres Reinigen des Nd. erhielten Vff. eine optisch inaktive *Arabinsäure*, deren Zus. sich der Formel $C_8H_{14}O_7$ nähert. Durch Einw. von 120 g HNO_3 (D. 1,15) auf 10 g Gummi entstand eine S. vom F. 214° und der Zus. $C_6H_{10}O_8$, wahrscheinlich Schleimsäure. — Beim Ausschütteln der äth. Lsg. des äth. Öles mit Sulfitlauge u. Behandeln der Lauge mit Ä. erhielten Vff. eine braune, schmierige M., aus der sich durch Sublimation das *Oponal*, $C_{20}H_{10}O_7$, weiße, spitze, geruchlose Nadeln, F. 133—134°, l. in h. W. (mit saurer Rk.), A. und Ä., isolieren ließ. Eisenchlorid giebt keine Farbenrk., durch Bleiacetat entsteht ein weißer Nd., die LIEBERMANN'sche Phenolprobe verlief negativ.

In einem Anhang: Notiz über das Galbanum, berichten Vff. über negative Verss. zur Darst. der HIRSCHSOHN'schen *Galbanumsäure* (Chem.-Ztg. **17**. 175) und über eine an einer Probe dieser ihnen vom Entdecker zur Verfügung gestellten S. vorgenommene Analyse. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung des durch Sublimation gereinigten Prod., F. 157—158°, führten zur Formel $C_{40}H_{60}O_4$. Die gleiche prozentige Zus. besitzt auch die Lävopimars. aus Galipot; es ist nicht zu entscheiden, ob HIRSCHSOHN ein mit Galipot verunreinigtes Galbanum verarbeitet hat, oder ob einige Galbanumsorten eine mit der Lävopimars. isomere S. enthalten. Zum Schluß bemerken Vff., daß es ihnen gelungen sei, auch aus Sumbulwurzel *freies Umbelliferon* zu isolieren, während diesbezügliche Verss. bei Rad. levistici und mei erfolglos waren. (Arch. der Pharm. **237**. 256—70. 30/6. Bern. Pharm. Institut d. Univ.) DÜSTERBEHN.

H. Thoms, *Über Cinnamein oder Perubalsamöl.* Da zur eingehenden Unters.

des im San Salvador-Perubalsam aufgefundenen cumarinähnlich riechenden Körpers (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 8. 264—81; C. 98. I. 1030), die dem Vf. zur Verfügung stehende geringe Menge dieses Balsams nicht ausreichte, benutzte dieser bei der vorliegenden Arbeit einen von J. D. Riedel bezogenen Perubalsam und ein von Schimmel & Co. geliefertes Perubalsamöl (Cinnameïn), in denen jener Körper ebenfalls enthalten war.

Der Arbeitsgang bei der Unters. des Perubalsamöles war folgender: Dem mit der gleichen Menge Ä. verd. Cinnameïn (500 g) wurde durch konz. Natriumdisulfitlsg. das *Vanillin*, das übrigens in allen untersuchten Balsamsorten nachgewiesen wurde, entzogen, die mit W. gewaschene äth. Cinnameïnlsg. durch wss.-alkoh. Kalilauge k. verseift, aus der Reaktionsmasse nach 24-stünd. Stehen der A. und Ä. auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit dem gleichen Volum W. verd. und der Wasserdampfdest. unterworfen. Im Destillat fand sich eine gewisse Menge eines auf der Fl. schwimmenden, schwach gelb gefärbten u. eines unter dem wss. Destillat sich ansammelnden farblosen Öles vor. Ersteres (40 g) wurde abgetrennt, letzteres mit dem durch Ausschütteln des Destillates mit Ä. gewonnenen Öl vereinigt (55 g). Der Destillationsrückstand wurde mit Ä. extrahiert, der angenehm cumarin- oder honigartig riechende Ätherrückstand (36,6 g) nochmals mit Wasserdampf destilliert u. das im Destillat sich ansammelnde Öl (D.$<$W.) mit den erwähnten 40 g Öl vereinigt. Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Rückstand liefs sich durch Kalilauge in einen l. u. einen unl. Teil trennen. Der l. Teil wurde aus der Lsg. durch konz. Kalilauge wieder abgeschieden, der unl. Teil mit Chlf. aufgenommen u. durch Bzn. wieder gefällt. Hierbei schied sich eine geringe Menge eines in atlasglänzenden Blättchen vom F. 80° krystallisierenden Körpers ab, der wahrscheinlich zu den Phytosterinen gehört. Das von Kähler (Ber. Dtsch. chem. Ges. 2. 512; C. 69. 905) im verseiften Perubalsam aufgefundene Stilben wurde nicht beobachtet.

Untersuchung der Akohole des Cinnameïns. Das farblose Öl (55 g, D.$>$W.) erwies sich als reiner Benzylalkohol, das schwach gelb gefärbte Öl (D.$<$W.) als ein Gemisch aus Benzylalkohol und einem bisher im Perubalsam nicht aufgefundenen A., dem *Peruviol*, $C_{13}H_{22}O$, $D^{17,5}$. 0,886, Kp_7. 139—140°, riecht angenehm honigartig oder narcissenähnlich, dreht im 100 mm-Rohr die Ebene des polarisierten Lichtes gegen +13°. Die Esterifizierung des A. ist schwierig; durch $^1/_2$-stünd. Einw. von Cinnamylchlorid auf Peruviol erhielt Vf. eine geringe Menge des *Peruviolcinnamats*, $C_{13}H_{21}O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, hyacinthenartig riechende Krystalle. Das Ergebnis der Verss. zur Aufklärung der Konstitution des Peruviols läfst vermuten, dafs ein Körper der hydroaromatischen Reihe vorliegt, in dessen Seitenketten zwei Äthylenbindungen sich befinden, und dessen Molekül eine endständige CH_2-Gruppe enthält.

Untersuchung des Säuregemisches aus dem Cinnameïn. Eine quantitative Bestimmung der Zimmts. in dem Säuregemisch wurde nach folgenden drei Methoden versucht: 1. Oxydation der Zimmts. mit $KMnO_4$ zu Benzaldehyd und Bestimmung dieses mittels Phenylhydrazin. — 2. Oxydation der Zimmts. durch $KMnO_4$ zu Benzoës. nach der Methode von C. Liebermann. — 3. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des Säuregemisches aus W. oder A. Methode 1 erwies sich als unbrauchbar. Bestimmungen nach der Methode 2 ergaben für Riedel'schen Perubalsam 37,6%, solche nach der Methode 3 für den San Salvador-Perubalsam 47%, für den Riedel'schen Balsam 30%, für das Cinnameïn von Schimmel & Co. über 30% Zimmts. Das Verhältnis der in echtem Perubalsam vorkommenden Zimmts. zur Benzoës. entspricht also annähernd 40 : 60, im Gegensatz zu den Angaben von Tschirch u. Trog. Aus dem Cinnameïn wurde bei der Trennung nach Methode 3 in den letzten Anteilen der Krystallisation eine S. vom F. 79—80° und der Zus. $C_7H_8O_2$, vermutlich eine *Dihydrobenzoësäure*, aufgefunden. Das Cinnameïn besteht

demnach im wesentlichen aus Estern der Benzoës. und Zimmts. mit Benzylalkohol und Peruviol.

In den aus verschiedenen Perubalsamsorten erhaltenen Säuregemischen konnten Iso- und Allozimmts. nach der C. LIEBERMANN'schen Methode niemals nachgewiesen werden. Das von DELAFONTAINE (Ztschr. f. Chem. **5**. 156; C. **69**. 901) beobachtete Vorkommen von Zimmtalkohol im Perubalsam konnte Vf. nicht bestätigen. (Arch. der Pharm. **237**. 271—84. 30/6. Berlin. Pharm.-chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

B. Kohlmann, *Über die Reinigung der städtischen Abfallwässer vermittelst Kalk.* Die bisherige Ansicht, die Wirkung eines Kalkzusatzes zu Abfallw. sei unter B. von Carbonat hauptsächlich eine mechanische Reinigung, ist falsch. Vf. weist nach, dafs die fällende Wirkung des Kalkes auf die Bestandteile der Sielw. erst dann eintritt, wenn alle vorhandenen Alkaliverbb. in Ca-Verbb. übergegangen sind. Die alkal. Rk. eines ungenügend gekalkten Sielw. rührt nicht von einem Überschufs an Kalk, sondern von dem durch den Kalk frei gewordenen Alkali her. Ganz analog setzen sich verd. Lsgg. von NaCl und CaO so um, dafs sich $CaCl_2$ und freies Natron bilden, beim Einleiten von CO_2 alsdann eine Trübung nicht eintritt. Beim Zusatz von Kalk in Form von Kalkmilch gehen 97°/₀ des Kalks nutzlos unter B. unnötiger Schlammmengen verloren. Vf. benutzt daher Kalkwasser, er weist nach, dafs selbst ein bedeuteneer Kalküberschufs die gefällten organischen Substanzen nicht wieder in Lsg. bringt, im Gegenteil wächst mit steigendem Kalkzusatz nicht nur die Menge der gefällten anorganischen, sondern auch der organischen Stoffe in stärker als arithmetischer Progression.

Die geringe Menge freien Alkalis ist angesichts der eintretenden Verdünnung beim Einführen in Flufsläufe unbedenklich. Die Forderung, die gereinigten Abww. müfsten möglichst auch bakterienfrei sein, geht zu weit, da gerade die Sielww. für pathogene Bakterien schlechte Lebensbedingungen böten. Die Abwasserreinigungsmethoden von DIBDIN und SCHWEDER beruht ja gerade darauf, die Abww. durch die Thätigkeit von Fäulnisbakterien zu reinigen. (Z. öffent. Ch. **5**. 224—27. 30/6. [5/6.] Leipzig.) WOY.

C. Istrati und **G. Proca**, *Zur Zusammensetzung der Braga.* Angesichts der Veröffentlichung von CERKES (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **2**. 29; C. **99**. I. 572) teilen Vff. die bisherigen Resultate einer noch nicht völlig abgeschlossenen Arbeit über die Braga mit. Von dieser giebt es zwei Sorten, die süfse und die saure; letztere wird durch Stehenlassen aus der süfsen erhalten. Unfiltrierte süfse Braga hatte die D^{15}. 1,0245,9,08°/₀ Extrakt, 0,202°/₀ Asche, die saure D^{15}. 1,0240, 6,97°/₀ Extrakt, 0,275°/₀ Asche, im Durschschnitt zweier Analysen. Filtriert zeigte die süfse Braga 0,73°/₀ A. 0,1007°/₀ freie S., als Schwefels. berechnet, 3,73°/₀ Extrakt, 0,15°/₀ Asche, 0,48°/₀ Zucker vor und 0,82°/₀ nach der Inversion. Die filtrierte saure Braga hatte 0,45°/₀ A., 0,1034°/₀ freie S., 3,65°/₀ Extrakt, 0,19°/₀ Asche, 0,10°/₀ Zucker vor u. 0,24°/₀ nach der Inversion. Im Gegensatz zu CERKES wurden teils nur Spuren, teils überhaupt keine Stickstoffsubstanzen in der Braga vorgefunden.

Im Anschlufs hieran teilt PROCA mit, dafs Gelatine mit einer Maisabkochung einen ausgezeichneten Nährboden darstellt, der völlig klar bleibt, der Fleischsaftgelatine überlegen ist und gröfste Beachtung verdient. (Buletinul societătiĭ de sciinte diu Bucuresci **8**. 78—81. 3/7.) WOY.

A. Zega und **R. Majstorović**, *Der Mais als Volksnahrung in Serbien.* In der Volksernährung Serbiens nimmt der Mais unzweifelhaft die erste Stelle ein, da die

Bevölkerung ganzer Landstriche ausschließlich von ihm lebt. Vff. geben die Zus. der beiden Hauptarten des in Serbien gezogenen Maises, sowie der üblichsten Maisgerichte:

	Wasser	Stickstoffsubstanz	Fett	Kohlehydrate	Zucker
Gelbes Maismehl	12,69	10,11	4,23	67,44	2,70
Weißes Maismehl	13,36	9,56	4,84	66,36	2,68
Gekochter Mais, reif	57,48	4,97	1,76	33,97	—
Kohize	6,36	11,19	4,59	76,09	—
Gewöhnliches Maisbrot Ladnjatscha, Gew. 2 kg, Rinde	21,29	8,57	1,89	64,18	—
Gewöhnliches Maisbrot Ladnjatscha, Gew. 2 kg, Krume	51,49	5,33	1,30	39,39	—
Gewöhnl. Maisbrot Gewicht 0,80, Rinde	17,51	8,60	3,23	66,92	—
Gewöhnl. Maisbrot Gewicht 0,80, Krume	44,85	4,63	1,68	46,41	—
Saures Maisbrot Gewicht 3 kg, Rinde	22,19	7,56	1,91	64,51	—
Saures Maisbrot Gewicht 3 kg, Krume	55,30	4,35	0,90	37,42	—
Saures Maisbrot Gewicht 3,1 kg, Rinde	26,60	8,40	1,87	60,00	—
Saures Maisbrot Gewicht 3,1 kg, Krume	55,42	4,56	0,88	37,29	—
Maisbrot mit Blättern, Rinde	10,14	11,13	3,99	68,62	—
Hungerbrot, Gew. 0,75, Krume	57,35	5,69	1,44	32,03	—
Städtisches Maisbrot, fett	32,46	4,76	19,41	40,82	—
Städtisches Maisbrot, Fasten	59,19	3,70	0,97	33,75	—
Projara	53,52	9,12	14,82	18,85	—
Fasten-Katschamak	78,23	2,34	0,65	16,67	—
Fetter-Katschamak	64,44	3,55	11,42	17,55	—
Zizwara	22,43	6,91	29,57	38,23	—

	Rohfaser	Asche	Phosphorsäure	Stickstoffsubstanz in der Trockensubstanz	Kohlehydrate in der Trockensubstanz
Gelbes Maismehl	1,43	1,40	0,74	11,56	80,33
Weißes Maismehl	1,72	1,48	0,68	11,03	79,68
Gekochter Mais, reif	1,15	0,67	0,23	11,69	79,89
Kohize	2,32	2,32	0,73	11,95	81,25
Gewöhnliches Maisbrot Ladnjatscha, Gew. 2 kg, Rinde	1,83	2,24	—	In der Asche gebacken	
Gewöhnliches Maisbrot Ladnjatscha, Gew. 2 kg, Krume	0,94	1,55	—		
Gewöhnl. Maisbrot Gewicht 0,80, Rinde	1,36	2,38	—	In der Zrepulja gebacken	
Gewöhnl. Maisbrot Gewicht 0,80, Krume	0,83	1,60	—		
Saures Maisbrot Gewicht 3 kg, Rinde	1,74	2,09	0,48	„	
Saures Maisbrot Gewicht 3 kg, Krume	0,69	1,34	0,27		
Saures Maisbrot Gewicht 3,1 kg, Rinde	1,26	1,87	0,47	Im Backofen gebacken	
Saures Maisbrot Gewicht 3,1 kg, Krume	0,68	1,17	0,25		
Maisbrot mit Blättern, Rinde	2,13	3,99	0,72	—	—
Hungerbrot, Gew. 0,75, Krume	1,02	2,47	0,35	—	—
Städtisches Maisbrot, fett	0,87	1,68	0,37	7,04	60,44
Städtisches Maisbrot, Fasten	0,72	1,67	0,33	9,06	82,70
Projara	0,31	3,38	0,55	19,62	40,55
Fasten-Katschamak	0,29	1,82	0,18	10,74	76,57
Fetter-Katschamak	0,17	2,87	0,22	9,98	49,35
Zizwara	0,38	2,48	0,38	8,90	49,28

Die primitivste Art des Genusses ist der gekochte oder geröstete Mais, wozu noch grüner Mais mit ausgebildeten, aber noch weichen Körnern genommen wird.

Die gerösteten Körner heifsen *Kokize*. Das gewöhnliche Maisbrot, *Proja*, wird durch Anrühren des Mehls mit lauem W. und Backen des Teiges in Form flacher Brote bereitet. Mit k. W. angerührtes Brot heifst *Ladnjatscha*. Das Backen geschieht entweder direkt in der Glut einer Feuerstelle durch Überdecken mit Glut u. Asche oder unter einer vorgewärmten dickwandigen, flachen, irdenen Schale, der Zrepulja. Zur Herstellung von saurem Maisbrot wird Maismehl mit 15—20$^0/_0$ Weizenmehl und etwas Sauerteig gemischt. Hungerbrot wird von den ärmsten Klassen oder bei Mifsernten genossen. Die Blätter von Brennesseln, roten Rüben, Spinat u. a. werden abgekocht und der Blätterbrei mit Maismehl, meist zu gleichen Teilen, verbacken. In den grofsen Städten wird Maisbrot in Backöfen gebacken, bei fettem Brote unter Zusatz von Schweinefett. Süfses Maisbrot, *Projara*, wird aus Maismehl, Schweinefett, Eiern und Käse bereitet, im Backofen oder der Zrepulja gebacken. Eine verfeinerte Projara ist der *Gologlaw*, bei dem auf je eine Schicht Projaramasse eine Lage in Milch abgekochten Spinats kommt. Fasten-*Katschamak* ist ein dicker Brei, der durch Eintragen kleiner Mengen Maismehl unter fortwährendem Rühren in sd. Salzw. erhalten wird. Bei fettem Katschamak wird Schweinefett zugegeben. *Zizwara* wird durch Braten von Maismehl in Schweinefett bereitet.

Bosa ist ein aus Mais bereitetes Getränk. Maismehl wird mit etwas Weizenkleie 8—12 Stunden in geräumigen Kesseln gekocht, mit Sauerteig versetzt, durch engmaschige Siebe gelassen, mit Zucker oder Honig versüfst und so verkauft. D. 1,026—1,030, 0,68—1,92$^0/_0$ A., 9,35—11,52$^0/_0$ Extrakt, 2,75—3$^0/_0$ Zucker, 0,421$^0/_0$ Stickstoffsubstanz, 0,152—0,180$^0/_0$ Asche, 0,1—0,3$^0/_0$ freie CO_2. Die Bosa ist eine trübe, bräunlich gelbgraue Fl. von säuerlich süfsem Geschmack. (Chem.-Ztg. **23**. 544—45. 28/6. Königl. serb. Staatslab. zu Belgrad.) Woy.

R. Frühling, *Über Wurstfärbemittel.* Unter der Bezeichnung „*Albo-Carnit*, weifser Fleischsaft“, u. „*Rubro-Carnit*, roter Fleischsaft“, werden von der chemischen Fabrik R. Jonas, Berlin-Charlottenburg, zwei Fll. zum Färben von Wurst in den Handel gebracht. Die erste erwies sich als eine fast klare, ganz blafsrosa gefärbte Auflsg. von 4,4$^0/_0$ Zucker, 1,5$^0/_0$ Salpeter nebst geringen Mengen von NaCl u. Bors. in W., D. 1,0337. Das andere Präparat war lediglich eine 3,5$^0/_0$ige Auflsg. eines dunkelroten Teerfarbstoffes in W. (Z. öffentl. Ch. **5**. 206—7. 15/6. [27/5.] Öffentl. Lab. von Br. R. Frühling u. Dr. J. Schulz, Braunschweig.) Woy.

Analytische Chemie.

F. Garrigou, *Vorläufige Versuche, die den Nachweis seltener Metalle aus verschiedenen Gruppen in den Mineralwässern ermöglichen.* Vf. hat die Beobachtung gemacht, dafs viele Mineralwässer Metalle der Cu- und Sn-Gruppe enthalten. Zum Nachweis derselben schlug er folgenden Weg ein: Man dampft 2 l W. in einem Porzellantiegel zur Trockne ein, bringt den Rückstand in ein Probierrohr, trocknet ihn gänzlich und calciniert ihn darauf. Eventuell an den k. Teilen des Glases sich verdichtende, flüchtige Prodd. sind u. Mkr. zu prüfen. Der nicht flüchtige Teil wird in einem Porzellantiegel mit HCl erhitzt, die Fl. und ein event. ungel. gebliebener Teil nach dem Erkalten von den Glassplittern in einen anderen Porzellantiegel abgegossen und zur Trockne gedampft. Zu der k. M. setzt man einige Tropfen verd. HCl und dann wss. H_2S hinzu. Tritt keine Rk. ein, so prüft man mit NH_3 und Schwefelammon weiter. Zugleich unterwirft man einen Teil des ursprünglichen Verdampfungsrückstandes des W. der Flammenprobe. Eine mehr oder minder starke Schwärzung durch H_2S bleibt selten aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1587 bis 1588. [26/6.*].) Düsterbehn.

L. W. Winkler, *Die Bestimmung des Ammoniaks, der Salpeter- und salpetrigen Säure in den natürlichen Wässern.* Als Ergänzung von S. 142 teilt Vf. mit, dafs zur NH_3-Bestimmung ein mit $HgCl_2$ hergestelltes NESSLER'sches Reagens ungeeignet ist und HgJ_2 genommen werden mufs. Ein vorzügliches NESSLER'sches Reagens erhält man aus 10 HgJ_2, 5 KJ, 20 NaOH und 100 W. Das HgJ_2 wird in einem kleinen Porzellanmörser mit W. verrieben, in eine Flasche gespült, das KJ zugesetzt, das NaOH im Rest des W. gel. und die erkaltete Lsg. mit dem Übrigen gemengt. Ist das zu untersuchende W. zu hart, so ist es durch NH_3-freies dest. W. zu verdünnen. (Chem.-Ztg. **23**. 541. 28/6. Univ.-Lab. von Prof. C. v. THAN-Budapest.) WOY.

J. T. Norton jr., *Bestimmung des Eisenoxyds durch Reduktion mit Natriumthiosulfat und Titration mit Jod.* Auf Grund seiner Verss. giebt der Vf. folgende Vorschrift für die Bestimmung des Eisenoxyds: Man löse nicht mehr als 0,2 g von dem Oxyd in Salzs. und dampfe bis zu dickbreiiger Konsistenz ein. Hierauf löse man die Masse in 800 ccm frischgekochten W., füge einen Tropfen Natriumsulfocyanid hinzu u. lasse in diese Lsg. 50 ccm $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfat rinnen. Hat sich die Fl. vollständig geklärt, so bestimme man den Überschufs des Thiosulfats vermittelst $^1/_{10}$ N.-Jod und Stärke. Für Eisenoxydmengen bis zu 0,2 g ist der Prozefs genau u. kann unter der Voraussetzung, dafs das Verhältnis zwischen Acidität u. Lsg. gewahrt bleibt, auch bei der doppelten Menge Eisenoxyd Anwendung finden. (Am. J. Science. SILLIMAN [4] **8**. 25—30. Kent. Chemical Laboratory of Yale University.) HAZARD.

L. Vanino und L. Seemann, *Untersuchungen über das Gold. I. Mitteilung: Zur quantitativen Bestimmung des Goldes und über seine Trennung von Platin und Iridium.* In gleich bequemer und genauer Weise, wie mit alkal. Formaldehydlsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1763; C. **98**. II. 377) läfst sich *Gold* aus seinen Lsgg. quantitativ durch *Wasserstoffsuperoxyd* und NaOH oder KOH abscheiden. Die Rk. tritt augenblicklich ein und ist auch in der Kälte schon in wenigen Minuten beendet; beim Arbeiten mit verdd. Lsgg. ist es ratsam, nach der Fällung kurze Zeit zu erwärmen und nach erfolgter Abkühlung etwas Salzs. hinzuzufügen, damit der Nd. leicht filtrierbar wird. — Bei der offizinellen Auronatriumchloratumlsg., bei welcher die Formaldehydmethode leicht zum Ziel führt (vgl. Pharm. Centr.-H. **40**. 275; C. **99**. I. 1225), versagte die Rk. — In einer Tabelle stellen die Vff. dann die wichtigsten Goldrkk. unter Angabe ihrer Empfindlichkeit zusammen; die Grenze der Nachweisbarkeit des Au durch alkal. H_2O_2-Lsg. fällt ungefähr mit der durch Arsens. + $FeCl_3$ in salzs. Lsg. bei Ggw. von Zink (Pharm. Centr.-H. **27**. 321) zusammen, nämlich bei einem Goldgehalt von 0,00003 in 10 ccm Fl. — Auch *Silber* läfst sich quantitativ mittels H_2O_2 + Alkali fällen; dagegen werden *Platin* und *Iridium* in der Kälte nicht reduziert; das Verf. kann also zur Trennung des Goldes von diesen Metallen verwertet werden. Eine Scheidung des Au vom *Ruthenium* ist jedoch auf diesem Wege nicht möglich, da letzteres mit alkal. H_2O_2-Lsg. ebenfalls reagiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1968—72. 10/7. [22/6.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

Julius Gnezda, *Über neue Reaktionen der Indolbasen und der albuminoiden Körper.* Beim Schm. von 0,5 g Oxals. mit einer Spur *Indol* erhält man ein Sublimat und eine geschm. M. von prächtig purpurroter Farbe, die durch Kalilauge wenig verändert wird. *α-Methylindol*, *Skatol*- und *n-Methylindolcarbonsäure* verhalten sich analog, während *α-Phenylindol* ein grünlich gelbes, in schwarz übergehendes Sublimat bildet. Die drei Phtalss. geben mit den vier ersten Indolkörpern ein schwach violettes Sublimat; Phenylindol färbt sich mit Phtals. grün, mit Terephtals. violett, während Isophtals. keine Färbung erzeugt. Malons., Bernsteins. u. Glutars. liefern mit Indol, α-Methylindol, Skatol und n-Methylindolcarbons. schwach rot gefärbte

Prodd.; mit dem Wachsen der CH_2-Gruppen im Molekül dieser SS. verringert sich die Intensität der Rk.

Albumin, Peptone u. *Gelatine* geben mit schm. Oxals. ein rosafarbenes Sublimat. Die anderen Substanzen animalischen Ursprungs verhalten sich anders; sie geben zum Teil grüne, zum Teil wenig charakteristische Färbungen, nur das Alloxanthin wird bei der Behandlung mit Oxals. rot. Mit den Phtalss. geben die albuminoiden Substanzen schwach orange gefärbte, geschm. oder sublimierte MM., desgleichen mit der Malons., Bernsteins. u. Glutars.; die Chols. giebt mit den Phtalss. eine citronengelbe Färbung. Skatol, n-Methylindolcarbons. und alkoh. Lsgg. von Indol nehmen auf Zusatz von HF eine Orangefärbung an, das α-Phenylindol wird hierbei schwach gelb und das α-Methylindol violett. Eine konz. SiF_4-Lsg. reagiert in der Hitze in analoger Weise auf diese Verbb. Eine konz. Peptonlsgg. giebt beim Erhitzen mit dem halben Volum SiF_4 eine rote, monatelang beständige Farbe, desgleichen die Gelatine und das Albumin. — Vf. zieht aus diesen Beobachtungen den Schluſs, daſs man durch Einw. von SS. auf das Albumin Indolbasen wird erhalten können. Eine Reihe von Verss. in dieser Hinsicht ist von ihm bereits angestellt worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1584—87. [26/6.*] Budapest. Physiolog. Lab. der Univ.) DÜSTERBEHN.

C. F. Boehringer & Söhne, *Über die Ammoniakprobe des Cocainum hydrochloricum nach Maclagan.* Vff. bestreitet entschieden die Richtigkeit der Entdeckung von FR. GÜNTHER (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **9**. 38; C. **99**. I. 848), daſs im Cocain des Handels in gröſseren Mengen eine neue Base, F. 111°, vorkomme, welche Träger der MACLAGAN'schen Rk. sei, während ganz reines Cocain diese Rk. nicht gebe. Es ist ihnen unter Verarbeitung von 4000 kg Cocablättern und Fraktionierung aller Mutterlaugen nicht gelungen, die GÜNTHER'sche Base zu isolieren, es wurde stets nur die Base F. 97—98° erhalten. Aus der Endlauge der Reinigung wurde jedoch eine Base von 104—106° isoliert, so daſs die verarbeiteten Blätter von ihr 0,00006% enthalten haben würden. Ebensowenig konnte aus einer beliebigen Partie salzs. Cocains ihrer Handelsware die neue Base erhalten werden, auch das zuletzt gewonnene Alkaloid hatte F. 98° und gab die MACLAGAN'sche Probe ausgezeichnet scharf. Schlieſslich stellten Vff. aus best gereinigten Ausgangsmaterialien Cocain synthetisch dar, F. 97,25°, das die Probe ebenso scharf gab. Aus den Laugen dieses synthetischen Cocains wurde eine Base F. 109,5—110° isoliert, über welche weiter berichtet werden soll. Vff. befürworten dringend die Beibehaltung der MACLAGAN'schen Probe. (Pharmazeutische Centralhalle **40**. 393—96. 29/6. [17/6.] Mannheim-Waldhof.) WOY.

P. Soltsien, *Die Welmans'sche Reaktion zum Nachweise pflanzlicher Öle.* Nach Vf.'s Beobachtungen ist die WELMANS'sche Rk. auf Farbstoffe, die in den Ölen enthalten sind, zurückzuführen, soweit es sich um die Umwandlung der gelben Farbe des Reagens in s. Lsg. in Grün handelt. Die weitere Rk., Reduktion in alkal. Lsg. in Blau, kann auch durch Aldehyde bewirkt werden, wie solche in ranzigen Fetten vorhanden sind. Im Einklang hiermit steht, daſs einerseits gebleichte oder sonst wie chemisch veränderte Pflanzenöle die Rk. nicht mehr geben, andererseits ranzige, von Pflanzenölen freie Öle eine Blaufärbung zeigen, diese aber nach Dest. der Öle mit Wasserdämpfen verschwindet. (Zeitschr. öffent. Chemie **5**. 229—31. 30/6. [12/6.] Erfurt.) WOY.

Mecke, *Nachweis von Eigelb in Margarine.* Neuerdings wird Margarine unter Zusatz von Eigelb und Zucker fabriziert, sie schäumt alsdann beim Erhitzen stark, bräunt sich gut und entwickelt einen Geruch nach Kuchen, ist aber weniger haltbar. Die Zus. solcher Margarine im Vergleich mit einer gewöhnlichen Sorte ist folgende: Gesamteiweiſs 2,13% : 0,56%, geronnenes Eiweiſs (Caseïn) 1,00% : 0,51%, Eiweiſs in Lsg. 0,90 : 0,05%, Eiweiſs nach dem Kochen in Lsg. bleibend 0,23 : 0,0%, Zucker als

Milchzucker 0,42%: Spuren, Kochsalz 1,80%: 2,06%, Mineralbestandteile abzüglich Kochsalz 0,14%: 0,05%, Wasser 14,8%: 13,0%, Fett 80,71%: 84,32%, REICHERT-MEISSL'sche Zahl des Fettes 4,0: 2,5. Das Eigelb läfst sich nicht durch Eiweifs ersetzen, der Zusatz von Zucker ist aber überflüssig, da die Bräunung schon durch Eigelb allein bewirkt wird.

Eigelb, resp. *Vitellin* in Margarine wird nachgewiesen, indem man 100 g Margarine bei 45° schmilzt, mit 50 ccm einer 1%igen NaCl-Lsg. im Scheidetrichter tüchtig ausschüttelt, die wss. Schicht mit PAe. von Fett befreit und nach Zusatz von Thonerdehydrat durch ein dichtes Filter filtriert, die meist noch etwas trübe Lsg. mit 250 ccm W. verd. Vitellin scheidet sich alsdann reichlich in weifsen Flocken ab. Auch kann man die geschmolzene Margarine direkt mit PAe. mischen, die Fettschicht abgiefsen, den Rückstand wiederholt mit Ä. waschen und dann, wie oben, mit NaCl-Lsg. behandeln. (Z. öffent. Chemie **5.** 231—32. 30/6. [20/6.] Öffentl. chem. Lab. Dr. MECKE und Dr. WIMMER. Stettin.) WOY.

Riegler, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Carbolsäure und anderer Phenole.* In alkal. Lsg. giebt Phenol und p-Diazonitranilin einen roten, in W. l. Diazokörper:

$$C_6H_4\cdot NO_2\cdot N:NCl + C_6H_5\cdot OH + 2\,NaOH =$$
$$NaCl + 2\,H_2O + C_6H_4\cdot NO_2\cdot N:N\cdot C_6H_4ONa.$$

Auf tropfenweisen Zusatz von verd. Schwefels. bis zur stark s. Rk. und tüchtiges Rühren scheidet sich ein gelber *Körper* aus $C_6H_4\cdot NO_2\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$, der in W. fast völlig unl. ist und zur quantitativen Abscheidung dienen kann. Zur Bereitung des p-Diazonitranilins giebt man in ein 200 ccm Fläschchen 5 g p-Nitranilin 25 ccm W. und 6 ccm reine konz. Schwefels., schüttelt, fügt 100 ccm W. und sofort 3 g Natriumnitrit in 25 ccm W. gel. zu und füllt zu 500 ccm auf. Dieses Reagens wird filtriert und im Dunklen aufgehoben.

Zur Bestimmung des Phenols werden 50 ccm seiner wss. Lsg, die nicht mehr als 0,1 g Phenol enthalten dürfen, mit 10 ccm einer 5%igen Sodalsg. versetzt, 20 ccm der Diazolsg. zugegeben, dann unter stetem Schütteln tropfenweise verd. Schwefels. (1 : 5) bis zur Entfärbung u. stark s. Rk. Nach 2—3 Stunden wird durch ein bei 100° getrocknetes gewogenes Filter filtriert, mit W. bis zum Ausbleiben der s. Rk. gewaschen und bei 100° getrocknet. Zum erhaltenen Gewicht werden 0,0002 g für je 100 ccm Fl. addiert. Bei 6 mitgeteilten Bestimmungen weicht die erhaltene Phenolmenge von der eingewogenen nur um 0,1—0,2 mg ab. Die Methode ist mit gleich genauen Resultaten allgemein auf Phenole anwendbar, z. B auf Guajakol, Thymol. Bedingung ist, dafs NH_3, dessen Salze, Amine u. a. in der Lsg. nicht vorhanden sind, da sie mit p-Diazonitranilin analoge Verbb. geben. (Buletinul societătiĭ de sciinţe diu Bucuresci **8.** 51—53. 3/7. Jassy.) WOY.

A. A. Bonnema, *Eine neue exakte Methode, den Fettgehalt der Milch zu bestimmen.* Unter Benutzung der von RUSTING erfundenen Traganthmethode (Nederl. Tijdschr. Pharm. **10.** 163; C. **98.** II. 393) bestimmt Vf. den Fettgehalt der Milch, indem er 10 ccm Milch in ein Medizinglas von 100 ccm einpipettiert, mit 1,5 ccm KOH (20 g KOH : 100 ccm) einen Augenblick, nach Zugabe von 25 ccm Ä. 5 Min. in der warmen Hand tüchtig schüttelt, in k. W. einstellt, 2 g Traganth schnell zugiebt und nochmals tüchtig schüttelt. Der Traganth nimmt alles W. unter B. eines Ballens auf, 10 ccm des wasserfreien klaren Ä. werden in gewogener Glasschale verdampft, der Rückstand ist das Fett von 4 ccm Milch, durch Teilung mit der D. auf Prozente umzurechnen. Bei Verwendung von 25 ccm Milch sind 4 ccm KOH, 25 ccm Ä. u. 6 g Traganth zu nehmen. Die Resultate sind dieselben, wie nach der Methode GERBER. (Chem.-Ztg. **23.** 541. 28/6. Apeldoorn.) WOY.

Franz Musset, *Zur Cornutinbestimmung*. Schüttelt man die nach KELLER (Pharm. Centr.-H. **38**. 35) erhaltene trübe, saure Lsg., nachdem sie alkal. gemacht ist, mit Ä. aus, so wird der Cornutingehalt durch Beimischung eines harzartigen Körpers zu hoch. Bei Klärung mit Talk erhält man schwankende Verluste durch Nd. von Cornutin auf dem Talk. Die richtigsten Resultate erhält man durch Ausschüttelung der trüben Lsg., Verdampfen des Ä., Wägen des getrockneten Kölbchens und Ausziehen des Inhalts mit stündlich zu wechselnder k. 0,5%iger HCl, bis die abgegossene Fl. nicht mehr mit Kaliumquecksilberjodid reagiert. Der Verlust ist Cornutin. Der Zersetzlichkeit des Cornutins wegen müssen alle Cornutinbestimmungen schnell ausgeführt werden. (Pharm. Centr.-H. **40**. 396. 29/6. Emmerichenhain.) WOY.

J. Katz, *Über die quantitative Bestimmung des Santonins*. Die Methode von THÄTER (Arch. der Pharm. **235**. 401—14; C. **97**. II. 812) ist nicht brauchbar; es haften ihr, wie aus den Verss. des Vf.'s hervorgeht, folgende zwei Fehlerquellen an: 1. Selbst durch einstündiges Kochen von Santonin mit wss. Kalkmilch ist keine vollständige Salzbildung zu erreichen. — 2. Durch die zugesetzte Magnesia wird der gröfste Teil der freigemachten Santonins. wieder als Mg-Salz gebunden. Da verschiedene Abänderungen ebenfalls zu keinem brauchbaren Resultat führten, wurde diese Methode vom Vf. verlassen und nach einigen orientierenden Vorverss. durch folgendes Verf. ersetzt: 10 g grob gepulverte Flores cinae werden 2 Stdn. im Soxhletapp. durch Ä. erschöpft u. der nach dem Abdestillieren des Ä. verbleibende, 1,5 bis 2 g betragende, dunkelgrüne, harzige Rückstand $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. am Rückflufskühler mit 100 ccm einer 5%igen wss. $Ba(OH)_2$-Lsg. gekocht. Nach dem Erkalten wird die Fl. mit CO_2 gesättigt, darauf filtriert, der Filterinhalt zweimal mit je 20 ccm W. nachgewaschen u. das schwach weingelb gefärbte Filtrat auf dem Wasserbade auf 20 ccm eingedampft. Man setzt hierauf 10 ccm verd., 12,5%ige HCl hinzu, läfst noch zwei Minuten (nicht länger) auf dem Wasserbade stehen, giefst die saure Fl. nach dem Erkalten in einen Scheidetrichter, spült mit 20 ccm Chlf. nach und schüttelt aus. Nach dem Absetzen filtriert man die Chloroformlsg. durch ein mit Chlf. benetztes Filter, wäscht Schale, Schüttelttrichter und Filter zweimal mit je 20 ccm Chlf. nach, dest. das Chlf. ab, kocht den Rückstand 10 Minuten mit 50 ccm 15%igem A. am Rückflufskühler, filtriert h. in ein gewogenes Kölbchen, wäscht Kolben und Filter zweimal mit je 10 ccm sd. 15%ig. A. aus u. läfst das Kölbchen 24 Stdn. an einem k. Platz stehen. Nach Ablauf dieser Zeit wägt man letzteres mit Inhalt, filtriert diesen durch ein gewogenes Filter von 9 cm Durchmesser, wäscht Kölbchen u. Filter mit 10 ccm 15%igem A. (die bei der später anzubringenden Korrektur nicht in Anrechnung kommen), trocknet das Filter in dem Kölbchen und wägt. Zu dem so gefundenen, krystallisierten, schwach gelblich gefärbten Santonin ist als Korrektur noch das im A. gel. gebliebene Santonin, und zwar für je 10 g Filtrat 0,006 g zu addieren.

Aufser dieser Bestimmung durch Wägung hat Vf. auch eine titrimetrische Methode auszuarbeiten versucht, die darauf basiert, dafs die freien Harzss., welche die verd.-alkoh. Santoninlsg. verunreinigen, in absolut-alkoh. Lsg. bereits in der Kälte mit Kalilauge reagieren, während Santonin erst bei ca. 80—90° santoninsaures Kali bildet, jedoch fallen die Resultate immer etwas zu hoch aus. — Bei der Unters. von zehn verschiedenen Handelsmarken von Flores cinae nach der erwähnten gravimetrischen Methode wurden Werte erhalten, die zwischen 1,211 und 3,159% Santonin schwankten und im Mittel 2,424% betrugen. (Arch. der Pharm. **237**. 245—56. 30/6. [April.] Leipzig-Reudnitz. Chem. Lab. von Dr. W. SCHWABE.) DÜSTERBEHN.

B. Kohlmann, *Die hohen Jodzahlen des amerikanischen Schweinefettes*. Vf. wendet sich entschieden gegen eine Erhöhung der Jodzahlgrenze bei Beurteilung der Reinheit amerikanischer Schweineschmalze. Je höher die Jodzahl angesetzt würde,

desto umfangreicher würde die Verfütterung von Ölsaaten u. Ölkuchen an Schweine in Amerika erfolgen, während durch Erniedrigung ein Gegenmittel hiergegen gegeben sei. Bei geeigneter Fütterung wird eben die Vermischung von Pflanzenölen mit Schweineschmalz von den Schweinen selbst und dazu kostenlos vollzogen. In ganz analoger Weise hat sich auch je nach den Ansprüchen, welche in Europa an den Flammpunkt gestellt werden, die Qualität des amerikanischen Petroleums gebessert. (Z. öffent. Ch. 5. 228—29. 30/6. [18/6.] Leipzig.) Woy.

Technische Chemie.

Karl Zulkowski, *Über die Konstitution des Glases und verwandter Erzeugnisse.* Nach kurzem Hinweis auf seine früheren Arbeiten über hydraulische Bindemittel teilt Vf. die Ergebnisse seiner Verss. betreffend die Konstitution künstlicher Silikate mit. In nahem Zusammenhang mit diesen stehen offenbar die entsprechenden Verbb. der Bors., Titans., Zinns., Phosphors. und Arsens.; alle diese SS. spielen daher auch in der Glastechnik u. Keramik eine Rolle, indem sie glasartige Verbb. liefern. Die Silikate leiten sich ab von den drei SS. des Siliciums:

$Si(OH)_4$	$SiO(OH)_2$	SiO_2
Orthokieselsäure	Metakieselsäure (I. Anhydrid)	Siliciumdioxyd (II. Anhydrid).

Beim Schmelzen von SiO_2 mit Alkalicarbonat bilden sich fast durchweg Metasilikate; Orthosilikate nur dann, wenn das Alkali in grofsem Überschufs vorhanden, und die Schmelztemperatur sehr hoch ist. In der ganzen Glastechnik und Keramik können nur Metasilikate gebildet werden, da die Menge der angewandten Basen für die B. eines Orthosilikats niemals ausreicht. Beim Schmelzen von SiO_2 mit Na_2CO_3 ist der Verlust an Na_2O geringer, als beim Schmelzen von Soda allein, das Alkali des Natriummetasilikats ist also weniger flüchtig, als die Soda. Noch geringer sind die Verluste durch Verflüchtigung von Alkali bei Verwendung von Pottasche. Reagieren auf 1 Mol. Alkali 2—3—n Mol. SiO_2, so entstehen die Alkaliverbb. von Polymetakieselss.; letztere sind zweibasisch und entsprechen dem Typus $Si_nO_{2n-1}(OH)_2$. Der Verhältnisexponent zwischen Alkali u. SiO_2 mufs dementsprechend immer eine ganze Zahl sein, worauf bei Aufstellung von Strukturformeln für Silikate oft zu wenig geachtet wird. Beim Alabasterglas, einem der kieselsäurereichsten Gläser, einem reinen Kalimetasilikat, kommt auf 8 Mol. SiO_2 1 Mol. K_2O. Zu den basischsten Gläsern von den reinen Alkalisilikaten gehört das Wasserglas, ein Tri- oder Tetrasilikat.

Analog wie bei den Alkalisilikaten liegen die Verhältnisse bei den Kalksilikaten, die eine sehr wichtige Rolle beim Hochofenprozefs spielen. Beim Schmelzen von SiO_2 mit $CaCO_3$ bilden sich je nach den angewandten Mengen entweder Kalkmetasilikate, $CaSiO_3$, resp. Kalkpolysilikate, $Si_nO_{2n-1}O_2Ca$ (siehe auch Kosmann, Dingl. Pol. J. **271**). Ein brauchbares Glas dagegen soll zweierlei Basen enthalten, ein Alkali u. eine alkal. Erde, oder das Oxyd eines passenden Schwermetalls; die Zus. eines Musterglases giebt man durch die empirische Formel $6SiO_2 \cdot M^{II}O \cdot M^I_2O$. Nach Mylius und Forster (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1100) ist das Glas ein wahres Doppelsilikat, durch den Eintritt des zweiwertigen Metalls findet eine Bindung zweier Polykieselss. statt, entsprechend der allgemeinen Formel $Si_nO_{2n-1}{<}^{OM^IM^IO}_{O \cdot M^{II} \cdot O}{>}Si_nO_{2n-1}$, und darauf beruht vielleicht zum Teil die Widerstandsfähigkeit eines solchen Silikats gegen lösende Einflüsse. Ein homogenes Glas kann daher nur unter folgenden Bedingungen gewonnen werden: I. Wenn die Mengen des SiO_2 und der Basen in dem der Musterformel $6SiO_2 \cdot M^{II}O \cdot M^I_2O$ entsprechenden Verhältnis zu einander stehen. — II. Wenn man aus jeder Reihe der Basen $M^{II}O$ u. M^I_2O nur eine Base auswählt. —

III. Bei den Alkalien ist allerdings eine Ausnahme mit der Einschränkung gestattet, dafs man Kali u. Natron gleichzeitig verwenden kann, wenn dieselben in äquivalenten Verhältnissen zu einander stehen. — Vf. zeigt an zwei Beispielen, was für Gemische bei Nichteinhaltung dieser Forderungen entstehen können, der Grund der Entglasung liegt wahrscheinlich auch in der B. von solchen Nebensilikaten (s. GRÖGER, DINGL. Pol. J. **272**. 297). Unter diesen durch fehlerhafte Mischung entstandenen Nebensilikaten giebt es immer solche, die nur eine Basis enthalten und leicht zers. werden. Je homogener ein Glas ist, um so widerstandsfähiger wird es gegen W. sein. Reine Alkalisilikate, nicht sehr reich an SiO_2, werden vom W. mehr oder weniger gel., bei einem wirklichen Glase ist der Angriff des W., bestehend in dem Abbau der Polykieselss. durch Hydratisierung, der Abspaltung der Basen als Hydroxyde, resp. als wasserl. Silikate, bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwierig. — Eine geschmolzene Glasm. besitzt als Polysilikat saure Eigenschaften und vermag basische Salze, auch solche mit färbenden Eigenschaften, aufzunehmen. Ein homogenes Buntglas, gefärbt mit FeO, wird daher dem Schema $Si_nO_{2n-1}O_2Fe$ oder aber dem von $Si_nO_{2n-1}{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{ONaNaO}{O\cdot Fe\cdot O}}{>}Si_nO_{2n-1}$ entsprechen.

Verhalten der Thonerde. Die Thonerde bildet, wie die SiO_2, folgende Anhydro- oder Pyross. von wechselndem Sättigungsvermögen:

$Al_2(OH)_6$	$Al_2O(OH)_4$	$Al_2O_2(OH)_2$	Al_2O_3
Hydrargillit	Bauxit (I. Anhydrid)	Diaspor (II. Anhydrid)	Korund (III. Anhydrid).

Bei den künstlichen u. wohl auch den meisten natürlichen Silikaten u. Aluminaten tritt die Thonerde in Form des Diaspors auf, ganz analog der Metakiesels., wenn sie auch weniger Alkali aufzunehmen vermag. Mit ätzenden Alkalien dagegen reagiert sie mit ihrer vollen Wertigkeit unter B. ll. Alkalialuminate, wie $Al_2(OK)_6$. Die Existenz von Polyaluminaten, analog den Polysilikaten u. Polyboraten, ist theoretisch sehr gut möglich, wenn auch derartige Aluminate bisher nicht bekannt sind. Mit Kalk oder Kalkcarbonat bildet die Thonerde auch die basische Thonerdekalkverb. $Al_2O_3\cdot 2CaO = O{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{Al\cdot OCa}{Al\cdot OCa}}{>}O{>}O$, deren hydraulisches Verhalten von FRÉMY u. MICHAELIS untersucht worden ist. Die von letzterem dargestellte Verb. $Al_2O_3\cdot 3CaO$ hält Vf. für ein Gemisch von $Al_2O_3\cdot 2CaO$ und totgebranntem Kalk. Die Thonerde bildet aber auch noch mit der Kiesels. Verbb., die wiederum SS. sind u. gegenseitig eine Einbufse von 2 Valenzen erleiden. Ganz analog, wie 2 Mol. Metakiesels. zu einer Dikiesels. zusammentreten, entsteht eine Aluminiumkiesels. nach folgendem Schema:

$$SiO(OH)_2 + Al_2O_2(OH)_2 = OH\cdot SiO\cdot O\cdot Al_2O_2\cdot OH + H_2O.$$

Dadurch erklärt sich z. B. die in der Hüttenpraxis gemachte Beobachtung, dafs bei der Schlackenbildung die Thonerde scheinbar neutral figuriert, die Kiesels. nicht absättigt. Man hat auch ferner in vielen Mineralien die Thonerde als vikariierenden Bestandteil der SiO_2 beobachtet, weiter findet sich in der Natur das Hydrat der kieselsauren Thonerde, der Kaolin. Letzterer entsteht durch Verwitterung aus dem Orthoklas, $6SiO_2\cdot Al_2O_3\cdot K_2O$, der analog dem Musterglas zusammengesetzt sein mufs, und zwar wohl in folgender Weise:

$$Al_2O_2{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{O\cdot SiO\cdot O\cdot SiO\cdot O\cdot SiO\cdot OK}{O\cdot SiO\cdot O\cdot SiO\cdot O\cdot SiO\cdot OK}} + 2H_2O =$$
$$OH\cdot SiO\cdot OAl(OH)—O—Al(OH)\cdot O\cdot SiO\cdot OH + 4SiO_2\cdot K_2O.$$

Schmelzverss. mit Kaolin + K_2CO_3, resp. Na_2CO_3 bestätigten, dafs sich der Kaolin wie eine vierbasische S. verhält, und kommt daher der Thonerde wohl die Fähigkeit zu, Aluminiumkieselss. zu bilden.

Silicierungsgrad, Sättigungsgrad. Statt der unzulänglichen Bezeichnung Silicierungsgrad empfiehlt Vf., um den Charakter eines Glases etc. zu kennzeichnen, die in Molekülen ausgedrückte Basenmenge durch die Anzahl der sauren Kerne zu dividieren und den so erhaltenen Quotienten als „Sättigungsgrad" zu bezeichnen. Glas und Schlacken werden immer Verbb. verschiedener Sättigungsgrade enthalten, und wird man dann den durchschnittlichen Sättigungsgrad bestimmen. Vf. führt an mehreren Beispielen rechnerisch durch, wie man den Sättigungsgrad von Hochofenschlacken und von Gläsern feststellen kann, und wie man bei der Hochofenbeschickung, beim Glassatz verfahren mufs, um eine Schlacke, ein Glas von bestimmten Bedingungen zu erhalten.

Zur Erzeugung von Milchglas wird Kryolith dem Glassatze zugesetzt, dieser reagiert mit SiO_2 in folgender Weise:

$$Al_2F_6 \cdot 6NaF + 3SiO_2 = Al_2O_3 + 3Na_2O + 3SiF_4.$$

Im gewöhnlichen Betriebe dürfte sich allerdings wohl eine intermediäre Verb., $Al_2O_2F_2$, ein Mittelding zwischen Thonerde u. Fluoraluminium, bilden, die im Glase vielleicht ein Aluminiumsilikat von der Zus. $Ca(O \cdot Al_2OF_2 \cdot O \cdot SiO \cdot O \cdot SiO \cdot ONa)_2$ erzeugt; solch' eine Verb. dürfte in ihren Eigenschaften von dem wirklichen Glase ziemlich abweichen, besonders hinsichtlich des Erstarrungspunktes, und auf diese Weise kommt wohl die Trübung im Glase durch Kryolithzusatz zustande. Für diese Auffassung sprechen auch die jüngsten Verss. von J. A. Reich (Chem.-Ztg. **22**. 664), der mittels einer Verb. $14Al_2F_6 \cdot 7Al_2O_3 \cdot 60SiO_2$ fertig geschm. Krystallglas in Milchglas überführen konnte. (Chem. Ind. **22**. 280—92. 1/7. Chem.-technolog. Lab. k. k. deutsche techn. Hochschule. Prag.) Roth.

L. Eger, *Die Destillationsprodukte des Erdöles in ihrer Verwendung als Leuchtöl.* (Forts. von Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**. 81; C. **99**. I. 1303.) Vf. giebt Erläuterungen zu den Tabellen I., Ia. bis Id., vergleicht sie untereinander, behält sich aber allgemeinere Folgerungen über den Wert der verschiedenen Petroleumsorten, ihre Veränderungen beim Stehen an der Luft etc. für den Schlufs seiner Abhandlung vor. Tabellen II. und IIa. enthalten die Versuchsergebnisse betreffend zwei amerikanische Petroleumsorten, „Extra"- und „Ia."-Qualität. (Forts. folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**. 121—28. 1/7.) Roth.

V. J. Ragosin, *Die rationelle Destillation und Verarbeitung von Roherdölen verschiedener Provenienz.* (Übersetzt von **S. Aisinman.**) In einem kurzen Vorwort hebt Aisinman die Verdienste hervor, die sich Ragosin durch die Begründung der Schmierölfabrikation in Rufsland erworben hat, u. kündet eine eigene kritische Abhandlung über die vorliegende Arbeit des Vf.'s an. — Ragosin selbst entwirft zunächst ein knappes Bild von der gegenwärtigen Lage der Erdölindustrie, vornehmlich in Rufsland. Die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen und Erfahrungen beziehen sich nicht auf Laboratoriumsverss., sondern sind beim fabrikmäfsigen Arbeiten mit grofsen Apparaten aufgefunden worden, meist ohne genauere Kenntnis des jeweiligen Rohmaterials. Zur Unters. gelangten besonders Erdöle von Baku, Binogadin, Bibi-Eybat, Kuban, Grosny, Amerika, einige rumänische u. galizische, sowie Erdöle von Sumatra.

Vf. ist nun der Ansicht, dafs die grofse Verschiedenheit selbst nahe bei einander gelagerter Rohöle nach der Metalltheorie von der Erdölbildung sich kaum erklären läfst. Das aus ein u. demselben Kohlenstoffeisen durch Einw. des unveränderlichen Wasserdampfes gebildete Erdöl müfste stets gleich, und zwar spezifisch leicht sein; es müfste aus Petroleum und Benzinen bestehen, und in welche Regionen es auch immer gelangte, es würde von den dort herrschenden Temperaturen unabhängig sein.

Die organische Theorie der Erdölbildung nimmt an, daſs ungeheure Massen von Leichen der Meeresbewohner, in einer Vertiefung des Meeresbodens verschüttet, ohne Luftzutritt, aber unter Druck in Fäulnis übergingen. Dies geschah im Laufe von Jahrhunderten, in dieser Zeit konnten sich die Bedingungen des Ortes, der Temperatur etc. ändern, infolgedessen das Erdöl verschieden ausfallen. Aus diesen Erwägungen giebt Vf. der animalischen Theorie der Erdölbildung den Vorzug vor der anorganischen.

Technisch scheidet man das Erdöl in Benzine, Petroleum, Solaröle, Schmieröle, Ozokerite und harte Peche (letztere 3—4 $^0/_0$ vom Erdöl). Bei der Dest. von Schmierölgoudron fand Vf. auch Paraffinkrystalle, doch zeigte es sich, daſs im russischen Erdöl selbst nur Ozokerit vorgebildet ist, das bei einiger Temperaturerhöhung als Paraffin zusammen mit leichten Destillaten überdestilliert. Eine wissenschaftliche Unterscheidung zwischen Paraffin und Ozokerit giebt es nicht, die Ozokerite u. Paraffine des Handels sind unbestimmte Gemische von KW-stoffen verschiedener Zus.; praktisch hat man beobachtet, daſs das Paraffin lange, spindelartige Krystalle giebt, während das Ozokerit überhaupt nicht krystallisiert. Das gereinigte marktfähige Ozokerit oder das Ceresin ist immer ein Gemisch von Paraffin und Ozokerit, weil ein solches am vorteilhaftesten zu fabrizieren ist.

Die eigentlichen Verss. des Vf.'s erstreckten sich auf die Einw. der Temperatur auf die Erdöle und deren Destillate bei veränderten Destillationsbedingungen u. berichtet Vf. zunächst über die Wirkung des überhitzten Dampfes auf die Dest. Dabei sd. das Erdöl, u. der überhitzte Dampf nimmt nur die bereits gebildeten Dämpfe auf, resp. führt sie mit sich fort. Die Temperatur des überhitzten Dampfes soll daher niedriger sein, als die Siedetemperaturen der Destillate, der Dampf wird dann auf Kosten des Erdöles überhitzt, dehnt sich aus, vermehrt seine vorwärts treibende Kraft und wirkt wie eine Pumpe, wie ein Zerstäuber. (Forts. folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**. 128—34. 1/7.) Roth.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Appretieren, Färben. **Joh. Kleinewefers Söhne**, Krefeld, *Mercerisieren der Baumwolle in Strangform.* Die Stränge der Baumwolle werden in dichter Lage lose über den durchlochten oder rostartig ausgebildeten Mantel eines Zentrifugalapp. gelegt, und es wird die zum Mercerisieren dienende alkal. Lauge aus der Centrifuge heraus durch die Faserdecke hindurchgeschleudert und darauf durch W. verdrängt. Letzteres sowie die Lauge werden entweder durch die gelochte Hohlwelle oder bei einseitiger Lagerung der Zentrifuge durch besondere Flüssigkeitszuleitungen in den einseitig offenen Mantel geleitet. Ein nennenswertes Einlaufen der Stränge tritt bei diesem Verfahren nicht ein, so daſs die Stränge noch lose von der Trommel abgenommen werden, und ein Zerreiſsen der Fäden, wie es beim Mercerisieren unter Streckung häufig vorkommt, ist hier ausgeschlossen. (Patentbl. **20**. 371. DRP. 102672. 27/10. 96.)

Anstriche. **Rhus Compagnie**, G. m. b. H., Feuerbach b. Stuttgart, *Verfahren zur Herstellung eines Lackes aus Kautschuk und dem Saft der Rhus vernicifera.* Kautschuk oder Guttapercha wird ohne Verwendung eines besonderen Lösungsmittels zur Dickflüssigkeit erwärmt und dann mit der doppelten bis zwanzigfachen Menge des Saftes der Rhus vernicifera innig vermischt. (Patentbl. **20**. 355. DRP. 102749. 20/6. 97.)

Farbstoffe. **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivate.* Zur Dar-

stellung von Tetraoxyanthrachinon 1·2·3·4 wird Anthragallol, statt wie im Patente 86968 mit heißer konzentrierter Schwefels., in konzentrierter Schwefels. bei Ggw. von Bors. mit Braunstein, Salpeters. oder Persulfaten bei niederer Temperatur oxydiert. (Patentbl. **20**. 355. DRP. 102638. 22/1. 98.; VI. Zus.-Pat. zu 81481. 19/12. 93.; vgl. V. Zus.-Pat. 86968. Ber. chem. Dtsch. Ges. **29**. Ref. 608 u. C. **96**. II. 648.)

Dahl & Comp., Barmen, *Verfahren zur Darstellung eines braunen, Baumwolle ohne Beizen anfärbenden Farbstoffes.* Diphenylamin liefert beim Behandeln mit etwa 4 Gewichtsteilen konzentrierter oder schwach rauchender Schwefels. bei 80—100° ein in W., Alkalien und verdd. SS unl. Prod. (schwach gelbl. Pulver), welches von den von Merz u. Weith (Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 1512) in analoger Weise erhaltenen Mono- u. Disulfoss. des Diphenylamins erheblich verschieden ist. Verdünnte Salzs. oder Schwefels. färben das Pulver braun. In konzentrierter Schwefels löst sich die Substanz mit grüner Farbe. Beim Erhitzen geht die grüne Farbe in ein intensives Blau über. Durch A., Aceton oder noch besser durch siedendes Bzl. oder Toluol läßt sich die Substanz in zwei Komponenten zerlegen:

I. Die in siedendem Toluol lösliche Substanz A krystallisiert daraus beim Erkalten in weißen Blättchen vom F. 240°. Dieselben sind in siedendem A., Aceton Bzl. u. Toluol zl. Die kalte Bzl.- oder Toluollsg. fluoresziert stark blau. Konzentrierte Schwefels. löst Substanz A in der Kälte farblos auf, bei starkem Erhitzen geht die farblose Lsg. durch tiefes Blau in ein schmutziges Rotviolett über. Beim Erkalten kommt die blaue Farbe wieder.

II. Der in siedendem Toluol unl. Teil B bildet ein gelbliches bis bräunliches Pulver und ist auch in den anderen unter I. genannten Lösungsmitteln schwer oder ganz unl. Es konnte bis jetzt noch nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten werden. Sein F. liegt oberhalb 260°. In kalter konzentrierter Schwefels. löst es sich mit schwach grüner Farbe. Bei starkem Erhitzen geht diese Farbe durch ein intensiveres Blau in ein schmutziges Graublau über, welche Farbe auch beim Erkalten bleibt. Beide Substanzen werden in nahezu gleichen Mengen erhalten, wenn die Einw. der Schwefels. auf Diphenylamin bei ca. 90° stattfindet und nicht wesentlich länger dauert, als bis eben das Diphenylamin verschwunden ist. Bei höherer Temperatur und wenn der Prozeſs länger dauert, wird mehr von der schwer löslichen Substanz B erhalten. In diesem Falle hat das fertige Prod. eine gelbe bis braungelbe Farbe.

Beide Substanzen A und B werden durch starke Salpeters. (44° B.) und bei 25° zunächst nicht übersteigender, schließlich aber doch auf 50—60° gesteigerter Temperatur unter lebhafter Rk. in Polynitroprod. übergeführt, welche beim Erhitzen mit Schwefelnatrium mit oder ohne Zusatz von Schwefel auf 180—200° wertvolle braune Farbstoffe liefern, welche Baumwolle im alkal. Bade sehr echt anfärben. Da die Farbstoffe aus den beiden Substanzen A und B unter sich nur wenig verschieden sind, so ist eine Trennung beider zwecks technischer Herstellung des Farbstoffes unnötig, vielmehr wird das rohe Einwirkungsprod. der Schwefels. auf Diphenylamin direkt nitriert.

Der erhaltene Farbstoff stellt trocken ein dunkelbraunes Pulver dar, das direkt zum Färben benutzt wird. Es l. sich in warmem W. leicht mit gelbbrauner Farbe. S. erzeugen in der Lsg. einen dunkelbraunen Nd., der sich in Lsgg. von Schwefelalkalien leicht wieder mit gelbbrauner Farbe löst. Baumwolle wird von der Lsg. kalt oder warm außerordentlich wasch- und lichtecht in braunen Tönen angefärbt. (Patentbl. **20**. 355. DRP. 102821. 10/6. 98.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure.* Die Abänderung des Verfahrens des Hauptpatentes 86110 besteht darin, daß die Zwischenkörper

$$\text{Paradiamin} < \begin{matrix} \gamma\text{-Säure-}\gamma\text{-Säure} \\ \text{N}{=}\text{N}{-} \end{matrix}$$

hergestellt werden durch Kombination von 1 Mol. einer Tetrazoverb. mit 1 Mol. des in alkal. Lsg. gebildeten Farbstoffes aus gleichen Teilen diazotierter und nicht diazotierter γ-Amidonaphtolsulfos. Der so gebildete Zwischenkörper wird nach dem Verf. des Hauptpatentes weiter verarbeitet. (Patentbl. **20**. 393. DRP. 102896. 28/6. 95.; II. Zus.-Pat. zu 86110. 29/4. 94.; vgl. I. Zus.-Pat. 102317; C. **99**. I. 1258.)

Schluß der Redaktion: den 17. Juli 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 6. 9. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Bruni und **F. Gorni**, *Feste Lösungen und isomorphe Mischungen von Verbindungen mit offener Kette, gesättigten und ungesättigten* (vgl. S. 4). I. Elaïdins., $C_{18}H_{34}O_2$, in Stearins., $C_{18}H_{36}O_2$, ergab auf kryoskopischem Wege das Molekulargewicht 303—315 statt 282, Stearins. in Elaïdins. 348—370 statt 284. Daraus folgt, dafs diese SS. feste Lsgg. miteinander bilden, und kommt daher der Elaïdins. die fumaroïde, der ihr isomeren Öls. nach den Verss. von GARELLI und MONTANARI dagegen die maleïnoide Form zu. Damit in Einklang steht der höhere F., die gröfsere Beständigkeit etc. der Elaïdins. gegenüber der Öls., doch ist durch die bisherigen Verss. noch nicht endgültig entschieden, ob diese SS. wirklich stereoisomer oder aber nur strukturisomer sind. Jedenfalls wäre aber eine Ausdehnung derartiger kryoskopischer Unterss. auf andere SS., wie Valerians. u. Angelikas. u. ihre Homologen, sehr zu wünschen.

II. MUTHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1884; C. **98**. II. 472) hatte beobachtet, dafs die methandisulfonsauren Salze, $CH_2(SO_3X)_2$, isomorph mit den imidodisulfonsauren Salzen, $NH(SO_3X)_2$, waren. Im Gegensatz zu dieser Beobachtung verhielten sich Lsgg. von Diphenylmethan, $CH_2(C_6H_5)_2$, u. Diphenylamin, $NH(C_6H_5)_2$, kryoskopisch normal, für letzteres wurde das Molekulargewicht statt zu 169 zu 166 bis 172 gefunden. Eine Erklärung für dieses verschiedene Verhalten analoger Körper läfst sich bisher nicht geben. Zur Unters. wurden ferner herangezogen (vergl. auch das folgende Ref.): Azobenzol, $C_6H_5N{=}NC_6H_5$, Benzylidenanilin, $C_6H_5N{=}CHC_6H_5$, Stilben, $C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$, Hydrazobenzol, $C_6H_5NH{-}NHC_6H_5$, Benzylanilin, $C_6H_5NH{-}CH_2C_6H_5$, Dibenzyl, $C_6H_5CH_2{-}CH_2C_6H_5$. Benzylidenanilin, sowie auch Stilben zeigten in Azobenzol anormales kryoskopisches Verhalten. In Übereinstimmung damit ergaben vergleichende krystallographische Bestimmungen von G. BOERIS, dafs Azobenzol und Stilben vollkommen isomorph sind, was sich auch schon im äufseren Habitus der Krystalle offenbart. Hydrazobenzol, Benzylanilin und Dibenzyl bilden in gleicher Weise miteinander feste Lsgg., Dibenzyl ist ferner isomorph mit Azobzl. und mit Stilben. Demzufolge mufs von den zwei möglichen Raumformeln dem Stilben die fumaroïde zukommen, wofür auch seine physikalischen Eigenschaften, seine Synthesen (siehe z. B. ANSCHÜTZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1948) sprechen. Für das Azobenzol ist aus denselben Gründen die „Anti“-Form — gemäfs der bei seinen Derivaten üblichen Unterscheidung von „syn“ und „anti“, z. B. Diazoverbb. — anzunehmen. Über das Benzylanilin, sowie das Hydrazobenzol läfst sich noch nichts bestimmtes bisher aussagen.

Zum Schlufs ziehen Vff. aus ihren bisherigen Verss., die noch weitere Ausdehnung erheischen, folgende Folgerungen:

I. Die Bindungen $\overset{|}{C}H{=}\overset{|}{C}H$ (fumaroïde Form) und $\overset{|}{C}H_2{-}\overset{|}{C}H_2$ sind, gemäfs der Bezeichnung von GROTH, isomorphotrop mit der Bindung $\overset{|}{N}{=}\overset{|}{N}$, d. h. ihre gegenseitige Substitution läfst die Molekularkonfiguration u. Krystallform der betreffenden Verbb. völlig intakt.

II. Auch eine Substitution der sub. I. genannten Gruppen durch $\overset{|}{N}{=}\overset{|}{C}H$ liefert Verbb., die mit den ursprünglichen feste Lsgg. bilden können.

III. Dagegen hört diese Fähigkeit auf bei der Substitution durch die Gruppe NH—NH, während sich über den Einflufs der Substitution durch CH_2—NH allgemeine Regeln bisher nicht aufstellen lassen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8.** 570—79. 18/6. Chem. Univ.-Lab. Bologna.) Roth.

F. Garelli u. **F. Calzolari**, *Über das kryoskopische Verhalten von Substanzen, die eine ähnliche Konstitution wie das Lösungsmittel besitzen.* (Vergl. vorst. Ref.) Die Verss. erstreckten sich auf a. Menthol und Thymol. b. Dibenzyl und Stilben. c. Benzylanilin und Benzylidenanilin. d. Dibenzyl und Benzylanilin. e. Dibenzyl und Benzylidenanilin. f. Dibenzyl u. Azobenzol. g. Dibenzyl u. Hydrazobenzol. h. Triphenylmethan u. Triphenylamin.

I. Menthol und Thymol. Wie zu erwarten war, bildet Menthol, in Thymol, F. 48,5°, gel., mit diesem feste Lsgg., das Molekulargewicht wurde zu 168—176 statt zu 156 gefunden.

II. Bestimmungen in Dibenzyl. Vff. zeigen zunächst, dafs die FF. der Gemische von Dibenzyl und Stilben Abweichungen bis zu 17,36° von den nach Küster berechneten FF. aufweisen. (Vgl. dazu Bruni, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **7.** 138. 347; C. **98.** II. 955 und **99.** I. 329.) Hydrazobenzol in Dibenzyl verhielt sich kryoskopisch normal, Azobenzol, Benzylidenanilin und Benzylanilin anormal, letzteres allerdings nur in geringem Mafse. Krystallographische Unterss. von Dibenzyl, Azobenzol, Stilben seitens Boeris ergaben ihren Isomorphismus; Gemische von Dibenzyl und Stilben verhielten sich daher auch beim Erstarren wie isomorphe Gemische, Azobenzol und Dibenzyl dagegen nicht. Vff. heben, im Anschlufs an diese auffallende Erscheinung, die Notwendigkeit kryoskopischer Bestimmungen neben krystallographischen Messungen hervor. — Von den zwei theoretisch möglichen Stilbenen ist bisher nur eines, F. 124°, bekannt, demselben kommt die fumaroïde Form zu.

III. Bestimmungen in Benzylanilin. Dibenzyl, Stilben, Azobenzol und Benzylidenanilin zeigten in Benzylanilin unerwarteterweise normales kryoskopisches Verhalten.

IV. Triphenylmethan u. Triphenylamin. Triphenylamin verhält sich in Triphenylmethan kryoskopisch anormal. Aus den bisherigen Verss. folgern schliefslich Vff., dafs sich in bezug auf B. fester Lsgg. Körper mit offenen Ketten ebenso zu verhalten scheinen, wie die cyklischen Verbb. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8.** 579—90. 18/6. Univ.-Lab. d. allgem. Chemie. Ferrara.) Roth.

S. Arrhenius, *Änderungen der Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz.* Setzt man zu einer schwachen S. ein Salz einer anderen S., so tritt eine Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration ein infolge der unvollständigen Dissociation der durch Umsetzung neu entstehenden Prodd. Aufserdem wird die invertierende Wirkung der schwachen S. noch durch die als Salzwirkung bekannte Vermehrung der Reaktionsgeschwindigkeit befördert. Beide Wirkungen kann man berechnen. In Wirklichkeit ist aber die Zunahme der invertierenden Wirkung von Essigs. auf Zusatz von KCl, NaCl, KNO_3, $NaNO_3$, $KClO_3$ weit stärker, als der Berechnung entspricht. Man mufs annehmen, dafs die fremden Salze noch über die berechenbaren Wirkungen hinaus die Dissociation der Essigs. vermehren. Es wird hierdurch verständlich, dafs starke Elektrolyte ihre eigene Dissociation bei zunehmender Konzentration vermehren, so dafs die Dissociation nicht dem Verdünnungsgesetz folgt. (Z. f. Elektrochemie **6.** 10—11. 6/7. VI. Hauptvers. Göttingen. [26/5.*].) Bodländer.

Arthur A. Noyes u. **Edward S. Chapin**, *Der Einflufs zweiioniger Elektrolyte auf die Löslichkeit dreiioniger Elektrolyte mit verschiedenen Ionen.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **21.** 511—16. — C. **99.** I. 1009.) Düsterbehn.

Max Bodenstein, *Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. I. Reaktionsgeschwindigkeit und „falsche Gleichgewichte“.* Rkk. zwischen Gasen bieten für die Unters. von Reaktionsgeschwindigkeiten den Vorteil, daſs sie in einem gröſseren Intervall verfolgt werden können, als Rkk. in Fll. Die Geschwindigkeit aller Rkk. nimmt vom absoluten Nullpunkt an zu. Die Kurve, die diese Zunahme ausdrückt, ist bei einigen Rkk. so steil, daſs das Gebiet, in dem der Reaktionsverlauf meſsbar ist, bei unzugänglich tiefen Temperaturen liegt. Das Gebiet der praktisch meſsbaren Geschwindigkeit liegt nur bei wenigen Rkk. bei Zimmertemperatur; für diese ist die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur angenähert gleich groſs. Es wird aber bei höheren Temperaturen für diese Rkk. der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit immer kleiner, was aus Verss. an Phosphorwasserstoff, Jodwasserstoff und Knallgas hervorgeht. Daſs aber oberhalb des absoluten Nullpunktes die Geschwindigkeit einer Rk. Null werden kann, ohne daſs die Rk. durch die entgegengesetzte begrenzt wäre, schien aus Verss. von Joubert über die Oxydation des Phosphors, sowie von Hélier und Gautier (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. I. 566; C. **96**. I. 948 u. Ann. Chim. Phys. [7] **10**. 521; C. **97**. I. 847) über die Verbrennung von Wasserstoff u. Kohlenoxyd, u. von Pélabon über die B. des Selenwasserstoffs u. Schwefelwasserstoffs (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 360. 686; C. **97**. I. 578. 898) hervorzugehen. Diese „falschen Gleichgewichte“ wurden vom Vf. einer Nachprüfung unterzogen, über deren Ergebnis in den folgenden Abhandlungen berichtet wird. (Z. physik. Ch. **29**. 147—58. 30/5. Heidelberg.) Bodl.

Max Bodenstein, *Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. II. Einfluſs der Temperatur auf Bildung und Zersetzung von Jodwasserstoff.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Da die Gleichgewichtskonstante bei zwei entgegengesetzt verlaufenden Rkk. dem Quotienten aus den Geschwindigkeiten der beiden Einzelrkk. gleich ist, muſs sich aus dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstante und dem Temperaturkoeffizienten der Bildungsgeschwindigkeit auch der Temperaturkoeffizient der Zersetzungsgeschwindigkeit berechnen lassen. Dies wurde beim Jodwasserstoff in einem Intervall zwischen 283 u. 508° geprüft. Dabei konnte für die Berechnung nach der van't Hoff'schen Formel keine Konstanz der Bildungswärme vorausgesetzt werden. Vielmehr war eine dreigliederige Interpolationsformel für die Abhängigkeit der Bildungswärme von der Temperatur notwendig. Er lieſs sich die Änderung der Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Temperatur im guten Anschluſs an die Beobachtung aus dem Einfluſs der Temperatur auf Gleichgewicht u. Bildungsgeschwindigkeit nach der Theorie berechnen. Die aus der Änderung des Gleichgewichts berechnete Bildungswärme des Jodwasserstoffs —1560 Cal. zeigt keine gute Übereinstimmung mit der von Thomson beobachteten +96 Cal. Dies ist durch die Gröſse der Extrapolation und durch die Ungenauigkeit der kalorimetrischen Messungen zu erklären. Für eine Temperatursteigerung von 10° steigt die Geschwindigkeit der beiden entgegengesetzten Rkk. bei 300° auf das 1,887-fache, bei 500° auf das 1,534-fache. (Z. physik. Ch. **29**. 295—314. 27/6. Heidelberg.) Bodländer.

Max Bodenstein, *Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. III. Bildung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen.* (Vgl. die vorstehenden Referate.) Die Verss. des Vf.'s ergeben, daſs die B. des Schwefelwasserstoffs unterhalb 350° keineswegs ein Fall von falschem Gleichgewicht sei. Die Rk. verläuft, ohne in meſsbarer Weise durch den Zerfall des Schwefelwasserstoffs begrenzt zu sein, bis zum Verbrauch einer oder beider Komponenten. Wenn flüssiger Schwefel im Überschuſs vorhanden, die Menge des Schwefeldampfes also bei bestimmter Temperatur konstant ist, läſst sich die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Zeit durch die Formel:

$$k = \frac{1}{t} \cdot ln \frac{a}{a-x}$$

ausdrücken, wo a die anfängliche, x die nach t Minuten eingetretene Wasserstoffkonzentration bedeutet. Es ist also die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Moment dem Wasserstoffdruck proportional. Gleiches gilt, wenn auch die Konzentration des Schwefeldampfes variiert wird. Aufser von der Wasserstoffkonzentration ist die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Moment von der Quadratwurzel aus der Schwefelkonzentration abhängig. Das kann nur so gedeutet werden, dafs auch die Dissociation der Schwefelmoleküle mit einer mefsbaren Geschwindigkeit verläuft, u. zwar so, dafs die Rk. $S_8 \rightleftarrows 4S_2$ eine äufserst geringe Geschwindigkeit hat, die Rk. $S_2 = 2S$ eine sehr grofse u. die Rk. $H_2 + S$ eine gut mefsbare. Da die S_2-Moleküle im Moment ihres Entstehens unter B. der Atome verbraucht werden, so ist ihre Menge äufserst klein u. der Menge der Moleküle S_8 in jedem Moment proportional. Die Bildungsgeschwindigkeit des Schwefelwasserstoffs steigt für eine Temperaturzunahme von 10° bei 250° auf das 1,39-fache, bei 350° auf das 1,77-fache. Hier wächst also die Zunahme mit der Temperatur; das kann daran liegen, dafs die Geschwindigkeit des Zerfalls der Moleküle S_8 in die Atome in anderer Weise sich mit der Temperatur ändert, als die Geschwindigkeit der B. von Schwefelwasserstoff. (Z. physik. Ch. **29**. 315—33. 27/6. Heidelberg.) BODLÄNDER.

Heinrich Debus, *Die Genesis der Dalton'schen Atomtheorie.* III. Der Aufsatz behandelt eine Polemik des Vf.'s mit ROSCOE und HARDEN, über deren Gegenstand schon früher (Z. physik. Ch. **24**. 325; C. **97**. II. 1129) berichtet worden ist. (Z. physik. Ch. **29**. 266—94. 27/6. Cassel.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

Henri Moissan, *Darstellung des Fluors durch Elektrolyse in einem Apparat aus Kupfer.* Vf. hat den zur elektrolytischen Darst. des F dienenden Platinapp. (Ann. Chim. Phys. [6] **24**. 224—82; C. **91**. II. 913) mit Vorteil durch einen solchen aus Kupfer ersetzt. Für die Elektroden wurde nach wie vor Platin verwendet; sie haben jetzt die Form von hohlen, offenen Cylindern erhalten. Die U-Röhre des App. fafst etwa 300 ccm. Die Ausbeute betrug bei Benutzung eines Stromes von 50 Volt und 15 Amp. nach 6—10 Minuten 5 l pro Stunde. Ein Strom von 20 Amp. u. 50 Volt ist weniger zu empfehlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1543—45. [26/6.*].) DÜSTERBEHN.

W. Hentschel, *Schädlichkeit der Chlorstickstoffdämpfe.* Nachdem der Vf. längere Zeit mit NCl_3-Legg. gearbeitet hatte, entwickelte sich bei ihm plötzlich eine auf Ätzwirkungen zurückzuführende Entzündung der Schleimhäute, welche von Stimmverlust, Fieber und stechenden Schmerzen in den Bronchien begleitet war u. nur langsam heilte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1878. 10/7. [22/6.).] STELZNER.

L. Ferrand, *Über einige metallische Sulfophosphide.* Die Darst. dieser Verbb. erfolgte in den meisten Fällen nach der FRIEDEL'schen Methode (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **11**. 1057; C. **94**. I. 579) durch Erhitzen einer Mischung der drei Komponenten im berechneten Verhältnis im Rohr. Einige Verss. wurden angestellt, derartige Verbb. durch Erhitzen der Metallsulfide mit überschüssigem P_2S_3 oder P_2S_5 auf etwa 400° oder durch Überleiten der Dämpfe dieser Phosphorsulfide über die Metallsulfide mit Hilfe eines CO_2-Stromes darzustellen, doch erhielt Vf. im ersteren Falle fast nur Thiohypophosphate (FRIEDEL, l. c.) oder Thioorthophosphate (GLATZEL, Z. anorg. Ch. **4**. 146; C. **93**. II. 349) und im zweiten Falle mit einer oder zwei Ausnahmen überhaupt keine einheitlichen Verbb. — Fast alle dargestellten Körper sind krystallinisch, sie erscheinen oft in der Form sublimierter Blättchen; eine ziemlich geringe Anzahl, darunter die Salze des Ag, bildet geschm. Massen von krystallinischem Bruch. — Im Verlauf seiner Arbeit stellte Vf. folgende zwei Reihen gut definierter Sulfophosphide dar: 1. Die *Thiophosphite* der allgemeinen Formel

$PS_3Me'_3$ und von ihnen die Glieder: PS_3Cu_3, $(PS_3)_2Fe_3$, PS_3Ag_3, $(PS_3)_2Cr_3$, $(PS_3)_2Zn_3$, $(PS_3)_2Hg_3$ und $(PS_3)_2Al_2$. — 2. Die *Thiopyrophosphate* von der allgemeinen Formel $P_2S_7Me'_4$, u. zwar die Glieder: $P_2S_7Cu_4$, $P_2S_7Fe_2$, $P_2S_7Ag_4$, $P_2S_7Ni_2$, $P_2S_7Cr_2$, $P_2S_7Zn_2$, $P_2S_7Cd_2$, $P_2S_7Hg_4$, $P_2S_7Al_2$ und $P_2S_7Pb_2$. Aufserdem erhielt Vf. vier Verbb., die keine Analoga in der O-Reihe besitzen, das *Kupfersulfophosphid*, PS_3Cu_4, das *Eisensulfophosphid*, PS_3Fe_2, das *Silbersulfophosphid*, PS_3Ag_4, und das *Nickelsulfophosphid*, PS_3Ni_2, und schliefslich noch die *Thiohypophosphate*, $P_2S_6Ni_2$, $P_2S_6Zn_2$, $P_2S_6Cd_2$ u. $P_2S_6Cr_2$. Die einzelnen Verbb. sind im Original ausführlich beschrieben. (Ann. Chim. Phys. [7] **17**. 388—432. Juli. Lab. von C. FRIEDEL.) DÜSTERBEHN.

P. Lebeau, *Über die Darstellung und Eigenschaften der Arsenide des Strontiums, Bariums und Lithiums.* Die Darst. der Sr-, Ba- und Li-Arsenide erfolgte wie die des Ca-Arsenids (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 95; C. **99**. I. 408) durch Reduktion der Arseniate mittels Kohle im elektrischen Ofen. — *Strontiumarsenid*, As_2Sr_3, durch 3 Min. langes Erhitzen einer Mischung von 100 Tln. Strontiumarseniat und 18 Tln. Kohle durch einen Strom von 950 Amp. und 45 Volt. Mehr oder weniger tief dunkelrotbraune, geschm. Masse von krystallinischem Bruch, u. Mk. betrachtet, durchscheinend, D^{15}. 3,6. Gleicht in seinem Verhalten gegenüber chemischen Agenzien dem Ca-Arsenid. — *Bariumarsenid*, As_2Ba_3, D^{15}. 4,1. Gleicht in Darst. (aus 70 Tln. Bariumarseniat und 10 Tln. Kohle) und Aussehen dem Sr-Arsenid, reagiert mit den Halogenen, O, S, H_2O, Metalloxyden und Oxydationsmitteln energischer wie das Ca- u. Sr-Arsenid. — *Lithiumarsenid*, $AsLi_3$, durch 2—2$^1/_2$ Min. langes Erhitzen einer Mischung aus 160 Tln. Lithiumarseniat u. 40 Tln. Kohle durch einen Strom von 950 Amp. und 45 Volt, rotbraune M., u. Mk. betrachtet, durchscheinend, gleicht in bezug auf Reaktionsfähigkeit dem Ba-Arsenid. — Die drei erwähnten Arsenide sind fast immer mit kleinen Mengen Carbid und Kohlenstoff verunreinigt, durch Einw. des W. entsteht daher neben dem H_3As etwas C_2H_2 u. H. Die Darst. der K- und Na-Arsenide auf dem gleichen Wege gelang wegen allzu grofser Unbeständigkeit der Prodd. nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 47—50. [3/7.*] Lab. von MOISSAN.) DÜSTERBEHN.

G. Wyrouboff und **A. Verneuil**, *Über die Konstitution der Oxyde der seltenen Metalle.* In den Verbb. der Oxyde CeO, LaO, DiO, YO von der allgemeinen Formel $2MeSO_4 \cdot Me(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ und $2MeC_2O_4 \cdot MeCl_2 \cdot 6H_2O$, die durch Verdampfen einer Lsg. der Sulfate, resp. Oxalate dieser Oxyde mit konz. HNO_3, bezw. HCl bei 60—70° erhalten und ohne Zers. aus konz. HNO_3, bezw. HCl umkrystallisiert werden können, ist ein verdreifachtes Oxydmolekül, in dem eines dieser drei MeO sich in seinen chemischen Funktionen bedeutend von den beiden anderen unterscheidet, anzunehmen. Giebt man dem Monoxyd die Formel CeO·CeO·**CeO**, so müfsten, je nachdem ob die beiden ersten oder das dritte CeO O aufnehmen, zwei völlig verschiedene Superoxyde entstehen: CeO·O·CeO·O·**CeO** = Ce_3O_5 und CeO·CeO·**CeO**·O = Ce_3O_4, d. i. Cerosocerioxyd und Cerperoxyd. Für die Oxyde Ce_6O_7 (verhält sich in seinen Salzen wie ein Gemisch aus Ce_3O_4 und 3CeO) und C_6O_8 (verhält sich wie eine Mischung aus Ce_3O_4 und Ce_3O_5) nehmen die Vff. versechsfachte Oxydmoleküle an und geben ihnen die Formeln: CeO·CeO·CeO·CeO·CeO·**CeO**·O und CeO·O·CeO·O·CeO·CeO·CeO·**CeO**·O.

Diese Auffassung findet nach der Ansicht der Vff. eine interessante Bestätigung in den Thoriumverbb. Der Verb. $3ThOC_2O_4 \cdot ThCl_2 \cdot 10H_2O$ würde ein vervierfachtes Oxydmolekül: ThO·ThO·ThO·**ThO** zuzuerteilen sein, dessen letztes ThO einen von den drei ersten ThO verschiedenen Charakter besitzt. Aus diesem Oxyd würden sich die beiden Superoxyde: ThO·ThO·ThO·**ThO**·O = Th_4O_5 und ThO·O·ThO·O·ThO·O·**ThO** = Th_4O_7 bilden können. Nur letzteres ist bis jetzt bekannt; in dem dazu gehörigen Salz $Th_4O_7 \cdot SO_3$ ist das SO_3 mit dem **ThO** verbunden. Die

Thatsache, dafs die entwässerten Sulfate der Cer- und Thorgruppe bei 0° sll. in W., irgend welche Hydrate dagegen weniger ll. sind, und dafs Sulfat wasserfrei überhaupt nicht krystallisiert, sondern sich immer als Hydrat ausscheidet, findet ihre Erklärung in einer beim Entwässern der Salze vor sich gehenden Spaltung der komplexen Moleküle $(CeSO_4)_2$ und $(ThSO_4)_4$ in die einfachen Moleküle $CeSO_4$ u. $ThSO_4$, die in wasserfreiem Zustand existenzfähig sind und sich bei steigender Temperatur wieder in die komplexen Salze verwandeln, die ihrerseits nur als Hydrate existieren können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1573—75. [26/6.*].) DÜSTERBEHN.

Hittorf, *Über das Verhalten des Chroms.* Im Anschlufs an die früheren Mitteilungen (Z. physik. Ch. **25**. 729; C. **98**. I. 920) berichtet der Vf. über erneute Verss., aus denen hervorgeht, dafs die verschiedenen Zustände des Chroms nicht etwa durch die Ggw. dünner Oxydschichten bewirkt seien. Chrom wird aktiv gemacht durch Erhitzen in verd. Lsgg. von HCl, HBr, HJ, H_2SO_4, $H_2C_2O_4$ u. behält den aktiven Zustand auch beim Abkühlen der Lsgg. ziemlich lange Zeit, während es sich in diesen SS. nicht löst, wenn es ohne vorgängige Erhitzung mit ihnen in Berührung gebracht wird. Die elektromotorische Kraft des aktivierten Chroms in verd. S. gegen Platin in Chroms. ist 1,8 Volt. Das aktivierte Chrom wird sofort inaktiv, wenn man es zur Anode macht, wobei sich von seiner Oberfläche aus Chroms. bildet. Macht man es in Jodwasserstoff zur Anode, so bildet sich an ihm keine Chromsäure, sondern es scheidet sich Jod aus, ohne sich mit dem Metall zu verbinden. Das inaktive Chrom in verd. S. hat gegen Platin- und Chromsäure nur noch eine elektromotorische Kraft von 0,3 Volt. Zwischen dem aktiven u. dem inaktiven Zustande giebt es zahlreiche Zwischenstufen. Schliefst man das Element: aktiviertes Chrom in Chlornatrium, Platin in Chroms. durch einen kleinen Widerstand, so sinkt die elektromotorische Kraft sehr rasch fast bis auf Null. Schliefst man es dann durch 10^7 Ohm, so steigt die elektromotorische Kraft allmählich auf ihren ursprünglichen Wert. Der inaktive Zustand des Chroms ist sehr stabil. Chroms. kann immer nur bei Dazwischentreten einer fremden Energie entstehen. Überzieht man Chrom durch Erhitzen in einer Knallgasflamme auf Weifsglut mit einer Oxydschicht, so ist es stärker aktiv, als Chrom, welches an der Luft gelegen hat. Es liefert in Kochsalz gegen Platin in Chroms. ein Element, welches lange genug Strom liefert, so dafs man das elektrochemische Äquivalent des Chroms feststellen kann. Dabei zeigt sich, dafs sich auf 1 Äquivalent Silber im Voltameter $^1/_3$ Atom Chrom löst, während sich sonst aus aktiviertem Chrom in SS. Verbb. des zweiwertigen Chroms bilden. Nur wenn Chrom in Lsgg. der Chlormetalle in absolutem A. als Anode dient, löst es sich ebenfalls als Chromiverb. — In der Debatte sucht OSTWALD die Erscheinungen auf katalytische Wirkungen der entstandenen Produkte, Chromoverb., Chromiverb., Chroms. zurückzuführen, von denen jedes die B. neuer Mengen derselben Verb. hervorruft. (Z. f. Elektrochemie **6**. 6—10. 6/7. VI. Hauptversammlg. Göttingen. [26/6.*].) BODLÄNDER.

J. Livingston R. Morgan und **A. H. Gotthelf**, *Die Theorie der Bildung des Nickelsulfids.* Ni wird bekanntlich aus alkal. Lsg. durch H_2S gefällt. Der einmal gebildete Nd. ist unl. in verd. S., entsteht aber trotzdem durch H_2S in einer gleichstark sauren Ni-Lsg. nicht. Vff. erklären diese Anomalie durch die Hauptgesetze der Ionentheorie in bezug auf die B. der Metallsulfide. Im grofsen und ganzen ist diese Erscheinung durch den geringen Unterschied in der Konzentration der $\overline{\overline{S}}(\overline{HS})$-Ionen in einer gesättigten Lsg. von Ni- oder Co-Sulfid einerseits und H_2S andererseits bedingt, so dafs der Zusatz einer kleinen Menge Säure die Konz. der $\overline{\overline{S}}(\overline{HS})$-Ionen in der gesättigten H_2S-Lsg. veranlafst, sich auf den Wert der ersteren zu verringern. Infolgedessen bleibt die bereits gebildete Substanz (H_2S oder NiS) wegen

der geringen Geschwindigkeit der Änderung der Konzentration, die der Differenz der beiden $\overline{S}(\overline{HS})$-Ionenkonzentrationen proportional ist, unverändert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 494—502. Juni. HAVEMEYER's Lab. d. Columbia Univ.) DÜSTERB.

J. Aloy, *Über verschiedene Uranoverbindungen.* Bei Einw. von Alkalilsgg. verwandelt sich das Uranosulfat in der Kälte langsam, in der Wärme schnell in *Uranohydrat*, $UO_2 \cdot 2H_2O$, welches an der Luft längere Zeit unverändert aufbewahrt werden kann, beim Erhitzen quantitativ in grünes Uranoxyd verwandelt wird. Dasselbe ist ll. in verd. SS. zu den betreffenden Uranosalzen. — *Uranchlorür* wird durch Belichten einer salzsauren Lsg. des Uranhydrats oder Uranoxyd in Ggw. einer geringen Menge A. erhalten. Durch Fällen mit Ä. wird es in kryst. Form gewonnen. — *Uranoxychlorid*, $UCl_4 \cdot 5UO_2 \cdot 10H_2O$, entsteht bei Einw. von frisch gefälltem Uranohydrat auf eine luftfreie, wss. Lsg. von Uranchlorür in Form eines schwarzen Nd. — Die unl. Uransalze werden durch doppelte Umsetzung aus dem Chlorür gewonnen; hierbei entstehen manchmal amorphe Salze. Das krystallisierte *Uranooxalat*, $(CO_2)_4U \cdot 6H_2O$, wird bei Einw. von Oxalsäurelsg. auf Uranohydrat oder bei Einw. der Oxalsäurelsg. auf eine Lsg. des Hydrats in H_2SO_4 gewonnen. — In analoger Weise entsteht das *Uranoarseniat*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 613—16. 5/7. Toulouse. Univ.-Lab.) HESSE.

Theodor Göbel, *Einiges über Bleichromate.* Die Verbb. der Chroms. mit Blei zeigen je nach ihrer Herstellung u. Zus. die verschiedensten Nuancen vom hellsten Citronen- oder Schwefelgelb bis zum blaustichigen Rot. Die erste Bedingung für Herstellung einer hellen Farbe mit Feuer ist feinste Verteilung u. möglichst geringe D. Man ist deshalb genötigt, um ein Zusammenfahren des sich niederschlagenden Bleichromats zu verhindern, einen anderen Körper mit zu erzeugen, was am besten durch Zusatz von etwas Schwefels. und B. von Bleisulfat geschieht, das also nicht als Verfälschung aufzufassen ist. Ein nachträgliches Zumischen von Bleisulfat ist nicht so günstig. Ein Gelb mit nur schwach orangem Stich wird durch Fällen von Bleizucker mit Dichromat erreicht, wobei ein kleiner Überschufs von Bleizucker nötig ist, der auch durch eine entsprechende Menge basischen Bleiacetats ersetzt werden kann. Die bisherigen Farben sind neutrale Chromate, welche, je gröfser die Verd., je niedriger die Temperatur, je heftiger das Rühren, u. je schneller das Auswaschen, desto reiner und feuriger in der Nuance werden. Eine stärker ins Orange gehende Farbe wird durch Vergröfserung des Zusatzes von basischem Acetat erreicht. Ausgesprochen Orange erhält man, wenn stark basisches Acetat sehr konzentriert bei 50° gefällt wird, und man das Dichromat vorher mit Soda neutralisiert.

Am schwierigsten ist die Bereitung eines schön feurigen blaustichigen *Chromrots*. Dieses ist ein hochgradig basisches Bleichromat von grob krystallinischer Struktur und wird meist aus Bleisulfat oder Carbonat hergestellt. Bleiweifs wird fein mit W. angerieben, der dicke Brei durch Einleiten direkten Dampfes aufgekocht und mit einer für die Nuance ausprobierten Menge Chromat und NaOH ohne irgend welches mechanische Rühren 1—2 Stunden in gelindem Sieden gehalten, das fertige Prod. sehr gut ausgewaschen, da es sonst einen unangenehmen braunen Stich bekommt. Durch nochmaliges Aufkochen mit kleinen Mengen Schwefels. wird das Feuer noch weiter erhöht, was „Avivieren" genannt wird. Bleisulfat wird durch Kochen mit Soda u. etwas NaOH umgesetzt und dann wie Bleiweifs behandelt. Oft wird das Chromrot durch etwas Eosin geschönt, das hierdurch vermehrte Feuer hält sich jedoch in einem Ölanstrich nur kurze Zeit. (Chem.-Ztg. **23**. 543—44. 28/6.) WOY.

Maurice François, *Einwirkung von Jodkaliumlösung auf Merkurojodid.* Vf. hatte früher (J. Pharm. Chim. [6] **6**. 443; C. **98**. I. 85) gezeigt, dafs sich das Merkurojodid unter dem Einflusse gewisser Lsgg. leicht in Hg und HgJ_2 zers., u. dafs

diese Zers. den Gesetzen der Dissociation der Salze durch W. folgt. Das gleiche liefs sich für die Einw. von Jodkaliumlsg. auf Hg_2J_2 bestätigen. Vf. stellte seine Verss. mit einer N.-Jodkaliumlsg bei 20° an. Die Zers. ist eine vollständige, wenn das Jodkalium im Überschufs sich befindet, z. B. bei Einw. von 2 g Hg_2J_2 auf 20 ccm obiger Jodidlsg. Ist aber das Hg_2J_2 in gröfserer Menge anwesend, so tritt nur ein Teil desselben in die Zers. ein. Das Unl. ist ein gelbgrünliches Pulver, bestehend aus einer Mischung von Hg_2J_2 und Hg. Dieser Vorgang findet z. B. statt, wenn man 20 ccm N.-Jodkaliumlsg. mit 6,54 g Hg_2J_2 zusammenbringt. Welches auch die angewandten Verhältnisse sein mögen, so enthalten 100 ccm Fl., sobald die Zers. beendet ist u. das Gleichgewicht sich eingestellt hat, stets bei 20° 11,9 g HgJ_2 in Lsg.

Sobald man eine bei 20° gesättigte Quecksilberjodidlsg. mit Jodkaliumlsg. und metallischem Hg in Berührung bringt, bildet sich reichlich Hg_2J_2. Aber diese „umgekehrte B.“ von Jodür bleibt von selbst stehen, sobald noch eine hinreichende Menge von HgJ_2 in Lsg. vorhanden ist. Man findet in dem Augenblick, in dem das Gleichgewicht hergestellt ist, in 100 g der Fl. 11,9 g HgJ_2 gel., eine Zahl, welche schon bei obigen Verss. festgestellt worden ist. — Das Nessler'sche Reagens greift energisch metallisches Hg an u. liefert Hg_2J_2. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 16—18. 1/7.)

Proskauer.

Organische Chemie.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Chlor auf Propylchlorid in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid.* Läfst man $AlCl_3$ in kleinen Portionen allmählich auf trockenes Propylchlorid, welches mit Eiswasser gekühlt wird, einwirken, so kann man allmählich 15 g $AlCl_3$ in 100 g Propylchlorid auflösen. Beim allmählichen Anwärmen der Mischung auf 30—35° entweicht HCl in Strömen, und es entsteht *Propylen*, $CH_3 \cdot CH : CH_2$, welches durch Überführen in Propylenbromid, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, Kp. 142°, D^{16}. 1,941, nachgewiesen wurde. Diese Thatsache macht es erklärlich, warum bei Einw. von Propylchlorid auf Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$ kein Propylbenzol, sondern Isopropylbenzol entsteht. Es bildet sich wahrscheinlich erst aus dem zuerst entstehenden Propylen Isopropylchlorid. — Leitet man bei obiger Rk. noch Cl ein, so erhält man *Propylenchlorid*, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$, Kp. 96—97°. — Läfst man auf Propylenchlorid bei 35—40° weiter Cl in Ggw. von $AlCl_3$ einwirken, so erhält man neben geringen Mengen von *1.2.2-Trichlorpropan*, $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl$, Kp. 120 bis 125°, in der Hauptsache (50—55% der Theorie) *1.1.2-Trichlorpropan*, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl_2$, Kp. 135—137°, D^{16}. 1,353, und aufserdem andere Chlorderivate in geringerer Menge. — Die weitergehende Chlorierung von 1.1.2-Trichlorpropan in Ggw. von $AlCl_3$ bei 80—85° ergiebt: *1.1.2.3-Tetrachlorpropan*, $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CHCl_2$, Kp. 178 bis 182°, D^{16}. 1,525, welches auch bei Einw. von PCl_5 auf Akroleïn entsteht, und aufserdem ein *Pentachlorpropan*, C_3HCl_5, Kp. 194—196°, D^{16}. 1,614. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 616—23. 5/7. Sorbonne. Chem. Lab.)

Hesse.

L. Bouveault, *Verwendung des Tetrachlorhydrochinons zur Charakterisierung und Trennung der fetten Säuren.* Die aus Tetrachlorhydrochinon und Säurechlorid durch Erhitzen am Rückflufskühler entstehenden Mono- und Disäureester, $C_6Cl_4 \cdot (OCOR)_2$ u. $C_6Cl_4(OCOR)(OH)$, eignen sich, besonders die ersteren, sehr zur Charakterisierung und Trennung der aliphatischen SS. Es sind sehr gut krystallisierende, luftbeständige Verbb., sll. in Ä., Bzl., Chlf., weniger in Bzn., ll. in sd., swl. in k. A. u. Methylalkohol, unl. in W., beständig gegen verd. SS. und Alkalien, spalten sich durch alkoh. Kali leicht in ihre Komponenten. Die Monosäureester, die durch verd. Alkali leicht von den Diestern getrennt werden, sind in A. leichter, in Bzn. weniger " — Das *Tetrachlorhydrochinon* stellt Vf. durch in Zwischenräumen von 24 Stdn.

2—3-mal zu wiederholendes Sättigen einer wss. Suspension von Chloranil mit SO_2 unter Vermeidung einer Temperatursteigerung, Auslaugen der Krystallmasse nacheinander mit sd. W. und sd. Bzl. und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Eg. dar. — *Tetrachlorhydrochinondiessigsäureester*, F. 245°, *-dipropionsäureester*, F. 160°, *-dibuttersäureester*, F. 137°, *-di-α-dimethylisokrotonsäureester*, F. 130—134°, *-mono-α-dimethylisokrotonsäureester*, F. 132°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 53—56. [3/7.*] Lille. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

E. Grégoire de Bollemont, *Über den Oxymethylencyanessigsäuremethylester und einige seiner Homologen.* (Vgl. hierzu L. CLAISEN, LIEBIG's Ann. **297**. 1—75; C. **97**. II. 833.) Die Oxymethylencyanessigsäurederivate entstehen beim Verseifen der Äthoxy- und Methoxymethylencyanessigsäureester (S. 91) mit $Ba(OH)_2$, es sind in W. ll., in A. u. Ä. l. Verbb., die nicht unzers. im Vakuum destillieren, u. deren wss. Legg. sich durch $FeCl_3$ intensiv braunorange färben. Die ersten Glieder der Reihe krystallisieren leicht. Es sind einbasische, starke SS., titrierbar gegen Helianthin, die Carbonate und Acetate zers.; NH_3 bildet Amido-, Anilin Anilidoverbb. — *Oxymethylencyanessigsäuremethylester*, $(COOCH_3)(CN)C:CHOH$, F. 136—137°, Geschmack stark sauer, Geruch stechend, zers. sich mit W., Affinitätskoeffizient = 1,505. Ba-Salz, $[(COOCH_3)(CN)C:CHO]_2Ba$, krystallisiert aus W., je nach der Konzentration der Lsg., mit wechselnden Mengen Krystallwasser. Ba-Salz + 1 Mol. W., weißes, krystallinisches Pulver, wird bei 150° wasserfrei und färbt sich dabei schwach gelb, swl. in A. und Ä., l. in h. W. Cu-Salz, $[(COOCH_3)(CN)C:CHO]_2Cu + 2H_2O$, kleine, schön zart grün gefärbte Krystalle, die bei 110° in das dunkler grün gefärbte, wasserfreie Salz übergehen. Ag-Salz, $(COOCH_3)(CN)C:CHOAg$, seidenglänzende Krystallbüschel. — *Oxymethylencyanessigsäureäthylester*, $(COOC_2H_5)(CN)C:CHOH$, lange, durchscheinende Blättchen von weniger stark saurem Charakter, F. 68—69°. — *Oxymethylencyanessigsäureamylester*, $(COOC_5H_{11})(CN)C:CHOH$, nur in Form von Salzen zu erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 50—53. [3/7.*] Nancy. Lab. v. HALLER.) DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise, *Darstellung und Derivate der α-α-Dimethylglutarsäure.* Diese S. wird am besten durch Oxydation der Isolauronols. mit HNO_3 nach dem Verf. von BLANC gewonnen. 1 kg Camphers. giebt ca. 400 g Isolauronols. und diese ca. 100 g *Dimethylglutarsäure*, weiße Blättchen, F. 84°, wl. in PAe. — NH_4-Salz, $C_7H_{11}O_4 \cdot NH_4$, glänzende Blättchen, ll. in W. — K-Salz, $C_7H_{11}O_4K$, sll. in W. — Ca-Salz, $C_7H_{10}O_4Ca + 3H_2O$. — Pb-Salz, $C_7H_{10}O_4Pb$, weiße Flocken. — Cu-Salz, $C_7H_{10}O_4Cu$, blaugrüner Nd., swl. in W. — *α-α-Dimethylglutarsäuremethylester*, $CH_3O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$, farblose, wenig riechende Fl., Kp. 215—216°. — *α-α-Dimethylglutarsäureäthylester*, $C_2H_5O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, Kp. 235—236°. — *α-α-Dimethylglutarsäureamylester*, $C_5H_{11}O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_5H_{11}$, Kp. 287 bis 291°. — *α-α-Dimethylglutarsäureanhydrid* (I.), F. 38—39°, Kp_{15}. 158—160°. —

$$\text{I. } CH_2{<}\begin{matrix} C(CH_3)_2 \cdot CO \\ CH_2 \text{———} CO \end{matrix}{>}O \qquad \text{II. } CH_2{<}\begin{matrix} C(CH_3)_2 \cdot CO \\ CH_2 \text{———} CO \end{matrix}{>}NH$$

p-Tolyl-α-α-dimethylglutaraminsäure, $CO_2H \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, F. 151—152°. — *β-Naphtyl-α-α-dimethylglutaraminsäure*, $CO_2H \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, feine Nadeln, F. 151—152°. — *α-α-Dimethylglutarylchlorid*, $ClOC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$, Kp_{25}. 135—137°. — *α-α-Dimethylglutaramid*, $NH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, F. 169—172°, ll. in W., wahrscheinlich ein Gemenge des symmetrischen und asymmetrischen Amids. — *α-α-Dimethylglutarimid* (II.), glänzende Nadeln, F. 150°, Kp. 262—265°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 623 bis 628. 5/7.) HESSE.

E. E. Blaise, *Umwandlung der α-α-Dimethylglutarsäure in β-β-Dimethyl-α-pyrrolidon.* 25 g Dimethylglutarsäureanhydrid werden in 100 g A. gel., tropfenweise mit einer Lsg. von 7 g Ammoniakgas in 150 g A. versetzt und die Mischung nach zweistündigem Stehen $^1/_4$ Stde. auf 60° erhitzt. Durch Einw. von 4 g Na (in 60 g A. gel.) wird das in der Lsg. befindliche dimethylglutaraminsaure Ammonium in das Na-Salz verwandelt, der A. abdestilliert, der Rückstand in 35 g W. gelöst und mit einer Lsg. von 29 g Br in 100 ccm 35°/₀ig. KOH und 100 ccm W. versetzt u. nach einigem Stehen $^1/_2$ Stde. lang auf 60—70° erhitzt. Bei dieser Operation (näheres vgl. Original) wird das Bromhydrat des γ-Amino-α-α-dimethylbuttersäureäthylesters erhalten, welcher auch bei der Reduktion des Cyandimethylpropionsäureesters entsteht (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 676—78; C. **99**. I. 874). Das aus diesem Bromhydrat gewonnene Pyrrolidon, F. 65—67°, ist mit dem synthetisch dargestellten Pyrrolidon identisch. Aus dieser Umwandlung ergiebt sich die Konstitution der α-α-Dimethylglutars. mit Bestimmtheit. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 629—31. 5/7.) Hesse.

Guerbet, *Direkte Umwandlung von Acetamid in Äthylamin durch Hydrogenation.* Nach Tafel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1865 u. **23**. 708; C. **89**. II. 442 u. **90**. II. 95) gehen die Pyrrolidone durch naszierenden H, durch Einw. sd. Amylalkohols auf Na, in die Pyrrolidine über. Auf die gleiche Weise gelang dem Vf. die Überführung von *Acetamid* in *Äthylamin* nach folgender Gleichung:

$$CH_3 \cdot CONH_2 + 4H = CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + H_2O.$$

Aus 15 g Acetamid, 600 g Amylalkohol und 60 g Na erhielt er 8,2 g Äthylaminhydrochlorat und 9,5 g NH_4Cl. Es entspricht dies einer Ausbeute von etwa 80°/₀ Äthylamin, wenn man bedenkt, dafs das nach der obigen Gleichung entstehende W. sofort NaOH bildet und ein zweites Mol. Acetamid in NH_3 und Acetat zerlegt, also aus je 2 Mol. Acetamid nur 1 Mol. Äthylamin entstehen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 61—63. [3/7.*] Lab. von Jungfleisch.) Düsterbehn.

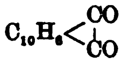
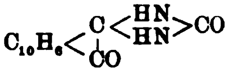
G. Ampola u. **V. Recchi**, *Einwirkung von Aminen und Amiden auf Acenaphtenchinon.* Graebe und Gfeller (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 653; C. **92**. I. 631) erhielten bei der Oxydation von Acenaphten das Acenaphtenchinon (Formel I.), das sie als ein α-Diketon erkannten. Zu seiner näheren Charakterisierung haben Vff. auf dasselbe aromatische o-Diamine einwirken lassen, die nach Hinsberg u. König (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 318) mit α-Diketonen Verbb. vom Typus des Chinoxalins nach folgendem Schema liefern:

$$\begin{matrix} R-CO \\ R-CO \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}{>}R = 2H_2O + \begin{matrix} R-C=N \\ R-C=N \end{matrix}{>}R.$$

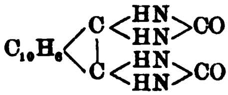
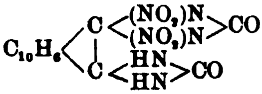
Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Acenaphtenchinon. 5 g Acenaphtenchinon, in Eg. gel., werden mit o-Phenylendiaminchlorhydrat etwa 3 Stdn. am Rückflufskühler gekocht, das Reaktionsprod. mit W. ausgefällt. *α-α-Naphtochinoxalin (Acenaphtenphenyl-p-diazin)*, $C_{10}H_6(CN)_2C_6H_4$, vollkommen weifse M., F. 234°, l. in organischen Solvenzien, besonders in Chlf., in Nadeln sublimierend, bildet als schwache Base wenig beständige, schon mit W. sich zers. Salze. Chlorhydrat, $C_{18}H_{10}N_2 \cdot HCl$, stark gelb gefärbtes, leicht zersetzliches Salz. Pikrat, $C_{18}H_{10}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, lange Nadeln, F. 188°, wl. in Bzl. u. Ä., ll. in Eg. Chloroplatinat, $(C_{18}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$, sehr kleine, gelbe Nadeln, unl. in Ä., Bzn., Eg., unter Zers. schm. — *α-α-Naphtodibromchinoxalin*, $C_{18}H_{10}N_2Br_2$. 5 g α-α-Naphtochinoxalin wurden, in Chlf. gel., allmählich unter fortwährendem Schütteln mit Brom versetzt. Gelbe M., wl. in Ä. und Chlf., sll. in sd. Eg., verliert bei 100°, sowie durch Einw. von Zn, Essigs. etc. leicht ihr Brom.

Einwirkung von Äthylendiamin auf Acenaphtenchinon. Auch mit Diaminen der Fettreihe, wie z. B. mit Äthylendiamin, reagieren die α-Diketone unter B. von Verbb., die noch den Diazinring enthalten und als Derivate des Dihydropyrazins zu betrachten sind. 6 g Acenaphtenchinon, in Eg. gel., wurden allmählich mit wasserfreiem Äthylendiamin versetzt und etwa eine Stunde am Rückflufskühler erhitzt. *Dihydroacenaphten-p-diazin*, $C_{10}H_6(CN)_2C_2H_4$, lange, dünne, etwas gelblich gefärbte Nadeln, F. 143°, bei höherer Temperatur sublimierend, unl. in W. und in Alkalien, ll. in organischen Solvenzien und Mineralss., besitzt ebenfalls schwach basische Eigenschaften. Pikrat, $C_{14}H_{10}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, aus A. gelblich gefärbte Blättchen, F. 210°. Chlorplatinat, $(C_{14}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$, kleine, gelbe Nadeln, wl. in A., durch W. leicht zersetzt. — *Dihydrodibromacenaphten-p-diazin*, $C_{14}H_{10}N_2Br_2$, höchst unbeständige Verb., die schon an der Luft Brom verliert. Beim Kochen ihrer Lsg. in Eg. schieden sich unter HBr-Abspaltung zahlreiche gelbe, höchst beständige Krystalle eines *Monobromderivates*, $C_{14}H_9N_2Br$, ab. Dasselbe, l. in A. und verd. Essigs., bei hoher Temperatur schm., wird durch W. nicht zers., liefert aber bei Behandlung mit verd. KOH-Lsg. in der Wärme unter Bromabspaltung die unveränderte Base.

Einwirkung von Harnstoff auf Acenaphtenchinon. Nach Verss. von Franchimont und Klobbie, von Angeli, Grimaldi liefern α-Diketone mit Harnstoff (1 oder 2 Moleküle) Mono-, resp. Diureïde. *Monureïd des Acenaphtenchinons* (Formel II.), $C_{13}H_8N_2O_2$. 1 g Acenaphtenchinon, 100 ccm A., 5 g Harnstoff u. 8 g

I.  II. 

geschmolzenes Natriumacetat werden zum Sd. erhitzt. Weifse, glänzende Blättchen, F. 210°, unl. in allen Solvenzien, zers. sich beim Kochen mit W. und mit SS. — *Diureïd*, $C_{14}H_{10}N_4O_2$ (Formel III.). Ein Gemisch von 3 g Acenaphtenchinon u. 9 g

III.  IV. 

Harnstoff wurde im Ölbade auf ca. 270° erhitzt. Rotbraun gefärbter Körper, swl. in Essigs., unl. in den anderen Solvenzien, liefert beim Erhitzen (1 g) mit 50 ccm konz. HNO_3 (D. 1,52) in geschlossenen Röhren 8 Stdn. auf 100—110° ein *Dinitrodiureïd*, $C_{14}H_8N_6O_6$, krystallinisches, gelbes Pulver, sl. in Essigs. und A., bei 300° noch nicht geschm. Demselben kommt, analog den von Franchimont, Angeli unter gleichen Bedingungen erhaltenen Dinitrodiureïden, die Konstitution Formel IV. zu. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 8. 209—18. 19/2. Chem. Inst. Königl. Univ. Rom.) Roth.

E. Erlenmeyer jun. u. J. Kunlin, *Über die Bildung von Phenylacetylphenylalanin durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenylbrenztraubensäure.* Plöchl's Interpretation der Einw. von NH_3 auf *Phenylbrenztraubensäure* (Plöchl's *Phenylglycidsäure*) ist nach den Verss. der Vff. ebenso unzutreffend, wie es die Angaben über die Einw. von NH_3 auf *Benzoylamidozimmtsäure* (Plöchl's *Benzoylimidozimmtsäure*) sind. Letztere vollzieht sich in der Weise, dafs die Benzoylamidozimmts. zunächst quantitativ in Benzamid und die nur intermediär auftretende Phenylbrenztraubens. gespalten wird:

$$C_6H_5 \cdot CH : C(COOH)NH \cdot CO \cdot C_6H_5 + HOH = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH + C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2.$$

Das NH_3 wirkt sofort weiter ein auf Phenylbrenztraubens., und zwar sind die direkt aus der Benzoylamidozimmts. entstehenden Verbb. identisch mit den aus der Phenylbrenztraubens. gebildeten. Die Einw. des NH_3 auf Benzoylamidozimmtsäure, resp. Phenylbrenztraubensäure führt zur B. einer *Verbindung* $C_{17}H_{18}N_2O_2$, F. 186° (PLÖCHL's *Laktimid*), die sich als Säureamid erwiesen hat; beim Verseifen liefert dieses eine S. $C_{17}H_{17}NO_3$, die durch konz. HCl im Einschlußrohre quantitativ in Phenylessigs. und *Phenylalanin* (PLÖCHL's *α-Amidozimmtsäure*) gespalten wird:

$$C_{17}H_{17}NO_3 + H_2O + HCl = C_8H_8O_2 + C_9H_{11}NO_2, HCl.$$

Auf Grund dieses Zerfalles muſs man der S. $C_{17}H_{17}NO_3$ die durch Synthese (siehe folg. Ref.) gestützte Konstitution $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ zuschreiben. Die Verb. $C_{17}H_{18}N_2O_2$ als Amid der S. erscheint dann als *Phenylacetyl-α-amidophenylpropionsäureamid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_5 & & CH_2 \cdot C_6H_5 \\ HO_2C \cdot C(OH) \cdot NH \cdot & & (OH)C \cdot COOH \end{matrix} \qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_5 & & CH_2 \cdot C_6H_5 \\ HO_2C \cdot C(OH) \cdot NH \cdot & & CHOH \end{matrix}$$

Die B. der S. $C_{17}H_{17}NO_3$ aus Phenylbrenztraubens. läſst sich in der Weise deuten, daſs zunächst eine Verb. I. entsteht, die unter CO_2-Verlust in II. übergeht; lagert sich in dieser die Gruppe $CHOH \cdot NH \cdot C(OH) \cdot COOH$ analog der Gruppe $CHOH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH$ in $CO \cdot NH \cdot CH \cdot COOH$ um, so resultiert die Formel des *Phenylacetylphenylalanins*,

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_5 \\ HO_2C \cdot CH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

Experimenteller Teil. Wird Benzoylamidozimmts. mit konz. NH_3 im geschlossenen Rohre auf 100° so oft u. so lange erhitzt, bis sich beim Erkalten nichts mehr abscheidet, so findet gemäſs der Gleichung:

$$2C_6H_5 \cdot CH : C(COOH)NH \cdot CO \cdot C_6H_5 + 2NH_3 = C_{17}H_{18}N_2O_2 + 2C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 + CO_2$$

quantitativ Spaltung in Benzamid und eine *Verbindung* $C_{17}H_{18}N_2O_2$, farblose, feine Nadeln (aus h. A.), F. 186°, swl. in h. W., fast unl. in k. W., unl. in k. Mineralss. und Alkali, statt.

Dieselbe Verb. entsteht, wenn Phenylbrenztraubens. (erhalten durch Kochen von Phenylcyanbrenztraubensäureester mit verd. H_2SO_4) mit konz. NH_3 am Rückfluſskühler gekocht wird.

Beim Erhitzen mit verd. HCl, besser mit verd. NaOH, geht der Körper $C_{17}H_{18}N_2O_2$, gleichgiltig ob aus Benzoylamidozimmts. oder Phenylbrenztraubens. gewonnen, unter Abspaltung von NH_3 in eine S. $C_{17}H_{17}NO_3$, *Phenylacetylphenylamidopropionsäure* über; Krystalle (aus absol. A. u. Bzl.), F. 126°, swl. in h. W., ll. in h. A. und Eg., wl. in Bzl. Ag-Salz, $C_{17}H_{16}NO_3Ag$, weiſser, in W. wl. Nd. Na-Salz, zentrisch gruppierte Nadeln (aus h. W.), wl. in W. Wird die S. mittels A. und Minerals. esterifiziert und der Ester, ein angenehm riechendes Öl, längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit konz. NH_3 stehen gelassen, so entsteht der ursprünglich aus Phenylbrenztraubens. oder Benzoylamidozimmts. durch NH_3 gebildete Körper $C_{17}H_{18}N_2O_2$.

Die S. $C_{17}H_{17}NO_3$ zerfällt bei längerem Erhitzen mit konz. HCl im Einschluſsrohr auf 150° in Phenylessigs. und salzs. *Phenylalanin*, und zwar geht die Spaltung quantitativ vor sich; Ameisens. und Benzoës. lieſsen sich, entgegen PLÖCHL's Angaben, nicht nachweisen.

Die Rk., nach der sich bequem Phenylalanin darstellen läſst, ermöglicht den Abbau von α-Ketonss. zu SS., die um CO ärmer sind; sie soll auf andere α-Ketonss. u. ebenso auf andere Benzoylamidoacrylsäurederivate ausgedehnt werden. (LIEBIG's Ann. **307**. 146—62. 8/6. [15/3.].) HELLE.

E. Erlenmeyer jun. und **J. Kunlin**, *Über die Synthese des Phenylacetylphenylalanins.* Die Synthese des *Phenylacetylphenylalanins* wird ebenso wie die Synthese des Benzoylphenylalanins (LIEBIG's Ann. **275**. 15; C. **93**. I. 1018) durchgeführt; die in den einzelnen Reaktionsphasen gebildeten Verbb. zeigen grofse Analogien, namentlich auch in bezug auf die Schwankungen der F. Die F. der mit Phenacetursr. erhaltenen Kondensationsprodd. liegen niedriger als diejenigen der entspr. Hippursäurederivate.

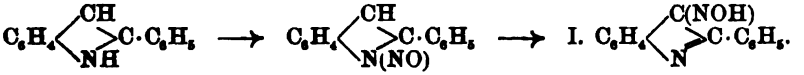
Laktimid der α-Phenylacetylamidozimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CH:C \cdot CO \cdot N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht durch Erhitzen von Phenacetursr. (nach HOTTER aus Phenacylchlorid und Glykokoll dargestellt) und Na-Acetat mit einer Mischung von Benzaldehyd u. Acetanhydrid; dabei tritt aber nur ein Teil der Phenacetursr. in die Rk. ein. Langgestreckte gelbe Tafeln (aus h. A.), F. 105°, unlösl. in W., swl. in k. A. und Ä., ll. in h. A.

Bei mehrtägigem Stehen mit W., schneller beim Erwärmen mit NaOH, geht das Laktimid in die *α-Phenylacetylamidozimmtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : C(COOH)NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. über; grofse, farblose Krystalle (aus h. A.), monoklin (BRUHNS), F. 186°, wl. in W., Bzl., k. A. und Ä., leichter l. in sd. A. Aus den letzten Mutterlaugen scheiden sich Nadeln einer wahrscheinlich stereoisomeren Modifikation der Phenylacetylamidozimmts. ab, die ebenfalls bei 186° schm.

Wird Phenylacetylamidozimmts. in Sodalsg. mit NaHg reduziert, während ein CO_2-Strom die auf 50—60° erwärmte Fl. passiert, so entsteht das Na-Salz der *Phenylacetylphenylamidopropionsäure* (*Phenylacetylphenylalanin*) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, die mit der aus Phenylbrenztraubens. und NH_3 entstehenden S. in jeder Beziehung identisch ist. (LIEBIG's Ann. **307**. 163—70. 8/6. [15/3.].) HELLE.

J. Moitessier, *Gemischte Verbindungen der Metallsalze mit Phenylhydrazin und einer anderen organischen Base.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 631—35. 5/7. — C. **99**. II. 110.) HESSE.

A. Angeli und **M. Spica**, *Über einige Nitrosoindole.* Indole, welche Alkoholradikale in *β*-, resp. *α*-*β*-Stellung enthalten, liefern mit HNO_2 wahre Nitrosamine, welche die LIEBERMANN'sche Nitrosork. geben u. sich leicht zu den ursprünglichen Indolen reduzieren lassen. Dagegen bildete *α-Phenylindol* mit HNO_2 einen gelbgefärbten Körper, der mit Hydroxylamin, im Gegensatz zu wahren Nitrosoderivaten, nicht reagierte, die LIEBERMANN'sche Farbenrk. nicht gab, etc. Aus diesen Gründen halten Vff. diesen Körper für ein Oxim von der Formel I.; seine B. erklären sie, analog der B. von Chinonoxim aus dem entsprechenden Phenol, in der Weise, dafs zuerst ein Nitrosamin entsteht und daraus durch Umlagerung das Oxim:



Vff. weisen zum Schlufs auf die schon öfter beobachteten Analogien zwischen Phenol- und Pyrrolderivaten hin und hoffen, bald die experimentellen Belege für ihre Auffassung mitteilen zu können. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. I. 218—20. 19/2. Chem.-pharmazeut. Lab. k. Univ. Palermo.) ROTH.

Ph. Barbier, *Über das Lemonal aus dem ätherischen Öl von Lippia citriodora.* Durch Fraktionieren des Öles von Lippia citriodora läfst sich eine citronenartig riechende Fraktion, Kp_{10}. 106—108° (65—70%), gewinnen, welche ein Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ ist. Bei der Oxydation und der Spaltung mit Alkalien entstehen dieselben Prodd., wie aus Lemonal. Bei der Einw. von Hydroxylamin wird aber im wesentlichen ein Oxim Kp_{10}. 119—120° und nur in geringer Menge ein Oxim Kp_{10}. 143 bis

145° (das Lemonaldoxim) erhalten. Bei der Einw. von Disulfit auf den Aldehyd aus Lippia citriodora und Regenerieren des Aldehyds aus der Disulfitverb. wird er in Lemonal verwandelt, welches nur das bei 143—145° sd. Oxim liefert. Das aus dem nicht umgelagerten Aldehyd entstehende Oxim Kp_{10}. 119—120° läfst sich durch Anlagern und Abspalten von HCl in das bei 143—145° sd. Oxim umwandeln. Das Oxim aus Lippia citriodora giebt kein festes Chlorhydrat, das aus Lemongrasöl gewonnene Oxim fast ausschliefslich ein festes Chlorhydrat. Das Oxim Kp. 119—120° giebt bei zweistündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid wenig Lemons., während das Oxim Kp_{10}. 143—145° sofort mit Essigsäureanhydrid unter starker Erhitzung reagiert und viel Lemons. liefert. Das Lemonal aus Lippia citriodora giebt in vorherrschender Menge die bei 174° schm. Modifikation der Semicarbazone, das durch einfaches Fraktionieren von Lemongrasöl oder das durch Umlagern des Aldehyds aus Lippia citriodora erhaltene Lemonal in vorherrschender Menge das bei 134° schm. Semicarbazon. Aus diesen Verss. und den Verss. von BOUVEAULT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 419; C. **99**. I. 1243) ergiebt es sich, dafs zwei isomere Lemonale existieren, welche vom Vf. als stereoisomer betrachtet werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 635—38. 5/7.) HESSE.

Thomas B. Osborne, *Eieralbumin*. Setzt man anstatt Essigs., wie HOPKINS kürzlich (Journ. Physiolog. **23**. 131; C. **98**. II. 436) empfohlen hat, eine äquimolekulare Menge HCl der Eiweifslsg. zu, so erfolgt nach den Beobachtungen des Vf.'s die Abscheidung krystallinischen Albumins in der gleichen Zeit noch rascher und vollständiger. Vf. hat nach beiden Verff. Eiereiweifs fraktioniert krystallisieren lassen. Die beiden ersten Fraktionen, die Hauptmenge, bestanden aus reinem, einheitlichem Albumin, die letzten enthielten wahrscheinlich noch eine andere Proteïnsubstanz. Das reine Albumin, nach der Ansicht des Vf.'s eine Verb. der Proteïnsubstanz mit S., verbrauchte zur Neutralisation gegen Phenolphtaleïn pro Gramm 2,16 ccm, zur Neutralisation gegen Lackmus 1,45 ccm $^1/_{10}$n.-KOH; Differenz 0,71 ccm. Nimmt man das Molekulargewicht des Albumins zu 15 000 an, so erfordert 1 Mol. S. auf 1 Mol. Albumin 0,67 ccm und 3 Mol, S. 2 ccm $^1/_{10}$n.-KOH.

Die mit der Proteïnsubstanz des Albumins verbundene S. scheint zum gröfsten Teil wenigstens organischer Natur zu sein. Gegen Lackmoid und Tropäolin reagiert Albumin stark alkal. 1 g verbrauchte gegenüber Lackmoid zur neutralen Rk. 1 ccm, zur sauren Rk. 3 ccm, gegen Tropäolin zur sauren Rk. 8—9 ccm $^1/_{10}$n.-HCl. Zur Herbeiführung der Koagulation in der Hitze scheint eine Acidität von 3 Mol. S. (gegenüber Phenolphtaleïn) nötig zu sein; gegen Phenolphtaleïn neutral reagierendes Albumin koaguliert selbst in der Siedehitze nicht. Reines Albumin (Fraktion 1 u. 2) ergab im Mittel nachstehende Werte: $[\alpha]_D = -28,72°$, C = 52,57, H = 6,94, N = 15,68, S = 1,609, O = 23,201, Asche = 0,72, Gesamt-P_2O_5 = 0,31%. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 477—85. Juni. New-Haven. Conn. Lab. of the Connecticut Agric. Experiment. Station.) DÜSTERBEHN.

Thomas B. Osborne, *Über einige bestimmte Verbindungen von Proteïnkörpern*. Die Proteïnkörper, wie sie bis jetzt dargestellt werden, sind bestimmte Verbb. einer Proteïnsubstanz mit S. oder enthalten derartige Verbb. im Gemisch. Alle diese Proteïnkörper reagieren sauer gegenüber Phenolphtaleïn, sauer oder neutral gegenüber Lackmus und entschieden alkalisch gegenüber Lackmoid und Tropäolin. — *Edestin*: Ein aus der Säureverb. durch genaues Neutralisieren gegen Phenolphtaleïn abgeschiedenes Edestin ist unl. in W., ll. in $^1/_{10}$n.-KOH und $^1/_{10}$n.-HCl — von ersterem sind 0,7 ccm, von letzterem 1,4 ccm nötig, um 1 g wasserfreies Edestin in Lsg. zu bringen — und ll. in 10%iger Kochsalzlsg. Die Edestinkochsalzlsg. ist gegenüber Phenolphtaleïn neutral, gegen Lackmus schwach und gegen Lackmoid stark alkalisch, sie koaguliert bei 99° langsam und unvollkommen und wird durch

Sättigen mit NaCl in geringem, mit $MgSO_4$ in stärkerem Maße u. mit Na_2SO_4 bei 34° vollständig gefällt. — Edestinmonohydrochlorat: Zur Darst. verd. man eine Lsg. reinen, gegenüber Phenolphtaleïn neutralen Edestins in 10%ig. Kochsalzlsg. mit dem gleichen Volum Salzlauge, die pro Gramm Edestin 1 ccm $^1/_{10}$n.-HCl enthält u. dialysiert die klare oder fast klare Lsg., wobei sich das Monohydrochlorat in Oktaëdern abscheidet. Es ist unl. in W., l. in 10%ig. Kochsalzlsg. Eine Lsg., die 5% Edestinmonohydrochlorat und 10% NaCl enthält, trübt sich bei 95° und scheidet bei 99° langsam ein flockiges Koagulum ab. — Edestindihydrochlorat: Man behandelt reines Edestin mit einer zum Lösen ungenügenden Menge verd. HCl; der in Lsg. gegangene Teil besteht aus Dihydrochlorat. Letzteres ist l. in W. und 10%ig. Kochsalzlauge. Die wss. Lsg. wird durch geringe Mengen von Alkalisalzen, die Lsg. in 10%ig. Kochsalzlauge in gleicher Weise, wie die des Edestins und die des Monohydrochlorats durch NaCl, $MgSO_4$ und Na_2SO_4 gefällt. Edestindihydrochlorat krystallisiert aus seiner Lsg. in 10%ig. Kochsalzlauge bei der Dialyse oder aus seiner h. bereiteten Lsg. in verd. Kochsalzlauge beim Erkalten in Oktaëdern aus, reagiert gegen Phenolphtaleïn und Lackmus sauer und gegen Lackmoid u. Tropäolin stark alkalisch. Eine 5%ig. Edestindihydrochloratlsg. in 10%ig. Kochsalzlauge trübt sich bereits bei 90° u. beginnt bei 91° in wachsender Menge ein flockiges Koagulum abzuscheiden. — Edestin bildet l. Verbb. mit HNO_3 und Essigs., anscheinend auch mit H_2SO_4 u. H_3PO_4, in gleicher Weise wie mit HCl. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 486—93. Juni. New-Haven. Conn. Lab. of the Connecticut Agric. Experiment. Station.) DÜSTERBEHN.

C. Glaser, *Doppelsalze von salzsaurem Nikotin mit Kadmiumchlorid.* Es giebt kein Doppelsalz der Formel $C_{10}H_{14}N_2(HCl)_2 \cdot CdCl_2$; es wurden nur die beiden Doppelsalze $3C_{10}H_{14}N_2(HCl)_2 \cdot 7CdCl_2$, welches nierenförmige Aggregate bildet, u. „Krystalle" der Formel $2C_{10}H_{14}N_2(HCl)_2 \cdot 3CdCl_2 \cdot 2H_2O$ erhalten. (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 563 bis 564. 30/6. New-York Section. [19/5.*].) BODLÄNDER.

Physiologische Chemie.

C. A. Schunck, *Die gelben, Chlorophyll begleitenden Farbstoffe und ihre spektroskopischen Beziehungen.* Der Vf. hat hauptsächlich zwei gelbe Stoffe, welche das Chlorophyll der grünen Blätter begleiten, näher unters. Das *Chrysophyll* (identisch mit Erytrophyll von BOUGAREL) scheidet sich aus alkoh. Lsgg. des Rohchlorophylls in glänzenden, roten Krystallen ab, ist wenig beständig gegen Luft und Licht und giebt ein charakteristisches Absorptionsspektrum, 3 Banden, im violetten und ultravioletten Teil. — Bei Behandlung der alkoh. Lsgg. von Rohchlorophyll mit Tierkohle wird eine gelbe Lsg. erhalten, welche beim Verdunsten einen amorphen Rückstand hinterläßt. Dieser, vom Vf. *Xanthophyll* genannt, ist beständiger und zeigt ein aus 4 Banden im Violett und Ultraviolett bestehendes Absorptionsspektrum. Ä. nimmt aus der alkoh. Lsg. jenen gelben Bestandteil auf, während in der alkoh. Phase ein Bestandteil bleibt, welcher eine Verdunkelung des ultravioletten Teiles bewirkt, zur Lichnoxanthingruppe gehört u. mit dem Xanthophyll von TSCHIRCH wohl identisch ist. Das Xanthophyll des Vf.s ist identisch mit dem vorwiegenden gelben Bestandteile der gebleichten Herbstblätter. — Rohchlorophyll giebt vier Absorptionsbanden im weniger brechbaren Teile des Spektrums und drei charakteristische Banden im Violett, welche der Vf. diesem eigentümlich ansieht. Phyllocyanin und Phylloxanthin haben drei korrespondierende Banden. (Proc. Royal Soc. London **65**. 177 bis 186. 17/7.) BÖTTGER.

P. Mazé, *Physiologische Bedeutung des Alkohols in dem Pflanzenreiche.* Übergießt man Erbsenkörner mit W., so verlieren sie nach 30 Tagen etwa $^1/_3$ ihres Ge-

wichts. In der Fl. läfst sich, wenn man die in W. eingeweichten Körner gegen den Angriff der Mikroben schützt, eine relativ bedeutende Menge *Alkohol* nachweisen. Eine Reihe von Verss. des Vf.'s, die jene Beobachtung bestätigen, lassen erkennen, dafs der A. ein normales und notwendiges Umsetzungsprod. der Kohlenwasserstoffverbb. in den auf dem Wege der Entw. befindlichen Körnern ist. Man kann A. noch mit Bestimmtheit in Erbsenpflänzchen nachweisen, die 40 Stunden bei 23—24° unter normalen Bedingungen gekeimt haben. Der A. scheint sich in den lebenden Zellen auf Kosten der Glukosen zu bilden, kraft eines normalen, diastatischen Prozesses, welcher sie mehr als irgend einer der bisher bekannten Verss. den Hefezellen nähert. C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1608—10. [26/6.*].) DÜSTERBEHN.

V. Arnold, *Ein Beitrag zur Spektroskopie des Blutes.* Die rosenrote Lsg. von Hämatoporphyrin in A. oder Chlf. wird durch Bromwasser violett gefärbt. Es tritt dann neben dem Spektrum des sauren Hämatoporphyrins ein intensives dunkles Band zwischen C u. D u. ein solches zwischen b u. F auf. Das Spektrum des sauren Hämatoporphyrins ist: $\alpha = \lambda$ 598—587, $\beta = \lambda$ 576—569, $\gamma = \lambda$ 559—538; das Spektrum der violetten Lsg.: $\alpha_1 = \lambda$ 650—619, $\alpha = \lambda$ 598—587, $\gamma = \lambda$ 576—539, $\delta = \lambda$ 511—488. Nach Zusatz konz. Salzs. wird die Lsg. stahlblau und hat folgendes Spektrum: $\alpha_1 = \lambda$ 629—615, $\alpha = \lambda$ 598—587, $\gamma = \lambda$ 576—539. Nach Zusatz von Kalilauge wird die Lsg. braun u. zeigt folgendes Spektrum: $\alpha_1 = \lambda$ 651—619, $\beta = \lambda$ 597—560, $\gamma = \lambda$ 541—526, $\delta = \lambda$ 511—489. Durch Zusatz von viel Bromwasser tritt das ursprüngliche Spektrum des sauren Hämatoporphyrins zurück, und die Farbe der Lsg. schlägt in Schmutziggrün über. Das Spektrum ist dann folgendes: $\alpha = \lambda$ 650—615, $\beta = \lambda$ 592—573, $\gamma = \lambda$ 538—526, $\delta = \lambda$ 512—488. Durch Salzs. im Überschusse wird die Lsg. grün u. zeigt nur ein Band λ 635—612. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **37**. 465—68. 15/7. Lemberg. Allg. Krankenhaus.) SIEGFRIED.

Henri Hélier, *Über das Reduktionsvermögen der Urine.* Der Urin ist ein reduzierendes Agens; diese Eigenschaft deutet auf unvollständige Oxydation im Organismus hin. Dadurch, dafs man das Reduktionsvermögen eines Urins bestimmt, erhält man ein Mafs für den Grad der sich im Organismus abspielenden Oxydationen. Derartige Bestimmungen hat Vf. in folgender Weise ausgeführt: 10 ccm Urin versetzte er mit 10 ccm konz. H_2SO_4 und darauf mit $KMnO_4$-Lsg. (6,36 g pro Liter) bis zum Eintritt einer bleibenden rosa Färbung. Die Zahl (n) der verbrauchten Kubikzentimeter $KMnO_4$-Lsg. drückt direkt das Reduktionsvermögen (P) des Urins aus, wenn dieser n. Konzentration besitzt, d. h. 20 g Harnstoff pro Liter enthält. Finden sich im untersuchten Harn jedoch nur 1 m g Harnstoff pro Liter vor, so ist $P = 20 \times \frac{n}{m}$. Zur Messung des P ist also eine volumetrische Bestimmung und die Ermittelung des Harnstoffgehaltes nötig. Harn gesunder Personen gab den Wert 12,5—15,0, der kranker Personen läfst sich in bezug auf sein Reduktionsvermögen in 2 Klassen teilen, in solche Harne, deren P das des n. Harns übersteigt, und in solche, deren P niedriger als das des n. Harns ist. Zur ersten Klasse gehört der gröfste Teil der chronischen, zur zweiten gewisse akute Krankheiten. Der Wert P ist nicht etwa für jede Krankheit durch eine ziemlich konstante Zahl festgelegt; er schwankt vielmehr mit dem Grade der Krankheit und kann, wie das Thermometer, zur Charakterisierung des Krankheitsverlaufes dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 58—60. [3/7.*].) DÜSTERBEHN.

E. Abelous und **E. Gérard**, *Über die Gegenwart eines löslichen, die Nitrate reduzierenden Fermentes im tierischen Organismus.* In einer Mazeration von 40 g zu Brei zerriebener Pferdeniere in 100 ccm Wasser, der 8 g KNO_3 und etwas Chlf., 1‰ig. Thymollsg., Zimmtöl oder Salicyls. zugesetzt war, liefs sich nach 12—15-stün-

digem Stehen bei 40° Nitrit nachweisen, nicht aber, wenn der Brei vorher auf 100° erhitzt war. Auch die meisten anderen Organe reduzieren das Nitrat, jedoch nicht in gleich starkem Grade; sie bilden, nach ihrem Reduktionsvermögen geordnet, folgende Reihe: Leber, Niere, Nebenniere, Lunge, Hoden, Darm, Eierstock und Unterkieferdrüse, Bauchspeicheldrüse, Milz, gestreifte Muskel, Herz. Bei 0° ist das Reduktionsvermögen gleich Null, es erreicht zwischen 20 und 40° sein Maximum, nimmt bis 60° wieder ab und ist bei 72° verschwunden. Die reduzierende Substanz liefs sich den Organen durch W. entziehen. Das ganze Verhalten derselben läfst darauf schliefsen, dafs man es hier mit einem l. Ferment zu thun hat, das im stande ist, Nitrate zu reduzieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 56—58. [3/7.*] Toulouse. Physiolog. Lab. d. med. Fakultät.) DÜSTERBEHN.

H. Wendelstadt, *Die Wirkung des Weingeistes auf die Atmung des Menschen.* Durch geringe Gaben von A. wurde die Atmung von 29 Verss. in 22 Fällen gesteigert, in 7 Fällen herabgesetzt. Von 35 Verss. mit A. im Wein zeigten nur 2 einen Abfall. Während also beim nicht ermüdeten Menschen mäfsige Gaben von A. die Atmung meist steigerten, steigerten dieselben Gaben bei denselben Individuen, wenn diese ermüdet waren, in allen Fällen und oft bedeutend. Da die Wirkung des A. am deutlichsten in bouquetreichem Weine hervortrat, wird die Alkoholwirkung hier durch die äther. Substanzen unterstützt. (PFLÜGER's Arch. **76**. 223—75. 28/6. Bonn. Pharmakol. Inst.) SIEGFRIED.

F. Kübel, *Über die Einwirkung verschiedener chemischer Stoffe auf die Thätigkeit des Mundspeichels.* Die diastatische Wirkung des Speichels auf Stärke wurde durch viel Kochsalz gehemmt, und zwar konnten die Salzlsgg. um so konzentrierter sein, ehe sie hemmten, je konzentrierter die Stärke war. Die Verzuckerung dicker Stärkegemische wurde durch geringe Kochsalzmengen gefördert. Bei gleichen Molekularkonzentrationen befördert das Fluornatrium die Verzuckerung am meisten, es folgen Chlornatrium, Bromnatrium und Jodnatrium. Bei den Kalisalzen besteht ebenfalls die Reihenfolge: Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium. Die Kalisalze unterstützen die Speichelwirkung durchgängig besser, als die Natriumsalze. — Selbst der geringste, eine alkal. Rk. bedingende Gehalt an Basen schädigte die Wirkung des Mundspeichels. SS. wirkten durchgängig in Konzentrationen von $^1/_{800}$ normal abwärts in hohem Grade befördernd. Bei stärkeren Konzentrationen wirkten die SS. hemmend. Die stärkeren SS., wie Salzs., wirkten schon in geringeren Konzentrationen, als die schwächeren SS., wie Essigs., befördernd u. auch in geringeren Konzentrationen hemmend. Es wird also auch im Magen, solange dort die Rk. nur schwach sauer ist, die diastatische Wirkung des verschluckten Speichels zur Geltung kommen. (PFLÜGER's Arch. **76**. 276—305. 28/6. Tübingen.) SIEGFRIED.

Fr. N. Schulz, *Beiträge zur Kenntnis des Stoffwechsels bei unzureichender Ernährung.* Kaninchen, welche täglich lediglich 50 g Rohrzucker als Nahrung erhielten, enthielten im Unterhautzellgewebe und Mesenterium reichliche Fettablagerungen. Die auch hier beobachtete prämortale Stickstoffsteigerung im Harn ist daher nicht auf den Mangel an Fett zurückzuführen. Die regelmäfsig vor dem Tode auftretende Albuminurie spricht dafür, dafs „die Steigerung des Eiweifsumsatzes nicht auf einer Abnahme der Fähigkeit der Zellen, Fett (bezw. Kohlehydrate) zu oxydieren, beruht, sondern darauf, dafs ein dem Nahrungseiweifs äquivalentes Eiweifsmaterial in gröfserer Menge in Zirkulation gerät und dementsprechend einen Fett- und Kohlehydratschutz ausübt". Vf. nimmt als Ursache hierfür einen gesteigerten Zelltod an. — Um zu entscheiden, ob es überhaupt eine auf Fettmangel beruhende prämortale Steigerung des Eiweifsumsatzes giebt, wurden Hunde durch Verfütterung mageren Fleisches in ungenügender Menge möglichst fettarm gemacht. Obgleich hier Stickstoffgleich-

gewicht bewahrt wurde, und somit der Eiweifsbestand der Tiere intakt blieb, trat plötzlich eine prämortale Stickstoffsteigerung im Harne auf. Hier ist also als Ursache der Stickstoffsteigerung der Mangel an Fett anzusehen.

Wenn auch bei reichlicher Ggw. von Fett im Tierkörper eine prämortale Stickstoffsteigerung eintreten kann, so kann man nicht das Eintreten dieser Stickstoffsteigerung als Kriterium für das Verschwinden des Fettes aus dem Tierkörper ansehen. Auch ist die Annahme, dafs zwei gleich entwickelte Hunde desselben Wurfes unter gleichen Verhältnissen denselben Fettgehalt besitzen, nicht zulässig. Denn zwei Tiere, bei welchen bei intaktem Eiweifsbestande die prämortale Stickstoffsteigerung auftrat, waren zwar sehr fettarm, unterschieden sich in ihrem Fettgehalte jedoch ganz wesentlich. Beim Einschmelzen des Fettes infolge ungenügender Ernährung bleibt das Cholesterin zurück. (PFLÜGER's Arch. **76**. 379—410. 13/7. Jena. Physiol. Inst. Chem. Abtlg.) SIEGFRIED.

H. Dreser, *Pharmakologisches über Aspirin (Acetylsalicylsäure).* Das Aspirin unterscheidet sich von dem Natriumsalicylat vorteilhaft durch das Fehlen des widerlich süfsen Geschmackes. Es wird in Magensalzs. nur in geringem Grade gespalten, nach der Resorption geschieht die Spaltung allmählich infolge der alkal. Rk. des Blutes und der Gewebe. Da die Spaltung allmählich geschieht, können die Nervenwirkungen nicht so unmittelbar zur Geltung kommen, wie beim Natriumsalicylat. Auf die Schwanzflossen kleiner Fische wirkte die Salicyls. weit mehr ätzend, als das Aspirin. Beim isolierten Froschherzen erhöhte das Aspirinnatrium die Arbeitsleistung des Herzens, während Natriumsalicylat sie steigerte. (PFLÜGER's Arch. **76**. 306—18. Elberfeld. Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER u. Co.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Dienert, *Über die Ausscheidung der Diastasen.* Vor einiger Zeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 617; C. **99**. I. 852) hatte Vf. nachgewiesen, dafs die Hefen Galaktose erst dann in A. und CO_2 zers., wenn sie an diesen Zucker akklimatisiert sind, u. dafs ferner die für die Akklimatisierung nötige Zeit sehr abgekürzt werden kann, wenn man die Vermehrung der Hefezellen in Ggw., von Galaktose oder wenigstens für Melibiase und Laktase abscheidende Hefen in Ggw. von Melibiose oder Laktose erleichtert. Im folgenden zeigt Vf., dafs die Akklimatisierung bei den niedrigen Hefen von einer reichlichen Abscheidung von Melibiase und bei den Laktosehefen von einer solchen von Laktase begleitet ist. Drei mit je der gleichen Menge einer N-haltigen Nährlsg. beschickte Kolben erhielten einen Zusatz von (A) Glukose, (B) Galaktose und (C) Laktose; darauf wurde in jede dieser drei Fll. die gleiche Laktosehefe eingesät. Nach beendigter Gärung wurde die gewaschene Hefe über H_2SO_4 bei 25° getrocknet und darauf 6 Stunden auf 100° erhitzt, eine Behandlung, der trockene Diastasen sehr gut widerstehen. Durch Verreiben mit dest. W. wurde den Hefen eine Diastase, die *Laktase*, entzogen, die im stande ist, Laktose zu gleichen Teilen in Glucose und Galaktose zu spalten. Die drei Diastaselsgg. A, B und C (in Übereinstimmung mit der Bezeichnung der drei Kolben) zers. Laktose im Verhältnis von 1:5:6; die wirksamste Diastase zers. im Maximum nur 6% Laktose. Die gleichen Resultate wurden mit der *Melibiase* erzielt, welche die Melibiose ebenfalls in Glucose und Galaktose zu spalten vermag. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 63—64. [3/7.*].) DÜSTERBEHN.

O. Emmerling, *Über Spaltpilzgärungen.* Die Zers. organischer SS. durch Spaltpilze ist, aufser von PASTEUR, vorzugsweise von FITZ studiert worden; letzterer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1896) fand auch, dafs das Ca-Salz der *Äpfelsäure*, $HOOC \cdot CH_2 \cdot$

$CH(OH)\cdot COOH$, durch verschiedene Bacillen in Bernsteins., Essigs. und CO_2, oder in Propions., bezw. in Butters. umgewandelt wird; SCHÜTZENBERGER beschrieb eine Zerlegung des äpfels. Kalks in Milchs. und CO_2, und von anderen Forschern ist angegeben worden, daſs aus dieser S. durch faulenden Käse oder Bierhefe Bernsteins. hervorgeht. — Als der Vf. eine mit Nährsalzen versehene Lsg. von äpfels. Na mit faulender Fleischfl. impfte und bei 37° stehen lieſs, schied sich ein zäher Schlamm ab; aus diesem gelang die Reinkultur eines kurzen, dicken, unbeweglichen Bacillus, dessen Gelatinekulturen milchweiſs aussahen; durch das Fehlen von Sporen und die Nichtfärbbarkeit nach GRAM wurde der Bacillus des weiteren mit dem von ESCHERICH im Darm von Säuglingen aufgefundenen *Bacillus lactis aërogenes* identifiziert, welcher von BAGINSKY wegen seiner Eigenschaft, aus Zucker Essigs. zu bilden, *Bacterium aceticum* benannt wurde. Dieser Bacillus entwickelt aus zuckerhaltiger Bouillon bei 37° unter Säurebildung H und CO_2 im Verhältnis 1 : 1 und zerlegte Äpfels. fast genau im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Äpfels.}}{3C_4H_6O_5} = \underset{\text{Bernsteins.}}{2C_4H_6O_4} + \underset{\text{Essigs.}}{C_2H_4O_2} + 2CO_2 + H_2O;$$

in geringer Menge lieſs sich auch Ameisens. nachweisen. Auf *Weinsäure*, $C_4H_6O_6$, bei deren Vergärung mittels des sogen. Bacterium Termo F. KÖNIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 211) groſse Mengen Bernsteins. erhielt, wirkt der Bacillus aërogenes nicht in gleicher Art. — Die vielfach verbreitete Angabe, daſs Äpfels. durch Bierhefe zu Bernsteins. reduzierbar sei, trifft für reine bakterienfreie Hefe nicht zu. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1915—18. 10/7. [23/6.] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

W. Omelianski, *Über die Nitrifikation des organischen Stickstoffs.* Vf. hat sich die Beantwortung der Frage vorgelegt, ob die Nitrifikationsbakterien im stande sind, organischen N direkt zu nitrifizieren oder nur dann, wenn vorher die Überführung des N in NH_3 stattgefunden hatte. Er benutzte hierzu energisch arbeitende, auf Nitratagar frisch gezüchtete Kulturen. Als Nährfl. kamen Mineralsalzlsgg. (0,5 g KH_2PO_4, 0,03 g $MgSO_4$, 0,5 g NaCl, 1,0 g calc. Na_2CO_3 im Liter) zur Verwendung, welche mit Amiden und Proteïnkörpern versetzt waren, ferner Harn u. dgl. Die Harnstoff enthaltenden Nährlsgg. wurden durch Filtration mittels Chamberlandkerzen steril gemacht und alle Nährböden auf die Ggw. von NH_3 vor dem Vers. geprüft. Die Verss. ergaben das wichtige Resultat, daſs der N organischer Körper, ganz unabhängig von der Art der Verb., nicht der Oxydation durch Nitrifikationsbakterien unterliegt. Um den Mikroben den N zugänglich zu machen, muſs er vorher mineralisiert, d. h. in Ammoniak übergeführt werden. Nur dann u. bei Ggw. von Stoffen, welche die Lebensfunktionen der spezifischen Mikroben paralysieren, beginnt der Nitrifikationsprozeſs u. erreicht schnell sein Ende. Aus diesem Grunde ist die Beteiligung von Mikroben, welche den organischen N in Form von NH_3 abspalten, unerläſslich.

Vf. wandte ferner, um den Kreis der Nitrifikation den Vorgängen in der Natur anzupassen, eine Kultur eines NH_3-Bildners (Bac. ramosus), eines Nitritbakteriums (Nitrosomonas) und eines Nitraterzeugers (Nitrobakter) zugleich an, oder er lieſs den Ammoniakbildner nur mit dem Nitrobakter oder dem Nitrosomonas zusammenwirken. Hierbei zeigte es sich, daſs bei Ggw. aller drei Arten NH_3, dann HNO_2 u. schlieſslich HNO_3 gebildet wurde; Bac. ramosus + Nitrosomonas brachten es nur bis zur Nitritbildung, Bac. racemosus und Nitrobakter nur bis zum Auftreten von NH_3, u. schlieſslich veränderten der Nitrit- + Nitratbildner allein den organ. N gar nicht.

Die Schlüsse seiner Unterss. faſst Vf. dahin zusammen: 1. Die Nitrifikation des organischen N vollzieht sich nicht durch Reinkulturen der Nitrifikationsbakterien. Diese Organismen haben absolut keine Fähigkeit, stickstoffhaltige, organische Stoffe anzugreifen, weder unter Abspaltung von NH_3, noch unter unmittelbarer Oxydation

des organischen N. — 2. Zur Nitrifikation organ. N ist es notwendig, dafs er zuerst als NH_3 abgespalten wird, wozu die Mitwirkung mindestens noch eines Mikroorganismus erforderlich ist, welcher im stande ist, organische Stoffe unter B. von NH_3 zu zers. — 3. Die widersprechenden Resultate der sonst so sorgfältigen Arbeiten von FRANKLAND, WARINGTON, ebenso wie die Angaben STUTZER's u. seiner Mitarbeiter beruhen auf Beobachtungsfehlern. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. 473 bis 490. 1/7. [29/3.] WINOGRADSKY'sches Lab. am k. Inst. f. Experim.-Med. Petersburg.)
PROSKAUER.

Analytische Chemie.

W. P. Mason, *Messungen von Trübung in Wasser.* Vf. schlägt vor, den Grad der Trübung von W., Filtraten etc., besser als wie bisher durch Worte, zahlenmäfsig auszudrücken. Er empfiehlt, derartige Bestimmungen mit Hilfe einer Messingröhre (zu beziehen von RICHARDS & Co., 30 East 18th St., New-York City) von 2 Fuſs Länge und $2^1/_2$ Zoll Durchmesser, auf deren beiden Enden ein Planglas von $^1/_4$ Zoll durch einen Schraubendeckel befestigt ist, auszuführen, in die man die zu untersuchende Fl. füllt. Zum Vergleich dient eine Typfl., eine Suspension von 1 g sehr fein geschlämmten Kaolins in 1 l W., die man in einer zweiten Röhre von gleichen Dimensionen so weit mit W. verd., bis der gleiche Trübungsgrad erreicht ist. Eine sich absetzende Trübung sollte besser als Satz bezeichnet u. in der Weise bestimmt werden, dafs man das überstehende W. dekantiert und den Satz auf einem Filter oder im GOOCH-Tiegel sammelt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 516—17. Juni.)
DÜSTERBEHN.

J. Bougault, *Über die Bestimmung des Chlors, Broms und Jods in Gemengen.* Das Verf. ist ein sogen. indirektes und besteht: 1. in der Fällung der Halogene mittels $AgNO_3$ und Wägen des entstandenen Nd., 2. Verwandlung des Silbersalzgemenges in AgCl und Wägen desselben und 3. Trennung des Jods, entweder durch Fällung mit Palladiumchlorür oder durch Freimachen desselben mittels Oxydationsmittel ($KMnO_4$, K_2CrO_4, N_2O_3 etc.) u. Aufnahme durch CS_2. Falls nur zwei Halogene anwesend sind, genügen zwei Operationen. Die unter 2. angegebene Operation kann mittels eines bekannten Verfahren, nämlich der Reduktion des Silberhalogenidgemenges mit Zink und H_2SO_4 und Wägen des metallischen Ag oder Überführung des Ag in AgCl bewirkt werden. Hierbei mufs man Zink anwenden, welches in S. völlig l. ist. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 18—20. 1/7.) PROSKAUER.

J. K. Haywood, *Bestimmung von Calcium und Magnesium in Aschen.* Die vom Verband der öffentlichen Agrikulturchemiker vereinbarte Aschenbestimmungsmethode bereitet bei der Bestimmung des Ca u. Mg Schwierigkeiten, die durch das Auswaschen des Nd. von basischem Eisenacetat und Eisenphosphat verursacht werden. Letztere Prozedur umgeht Vf. in folgender Weise: Die den erwähnten Nd. enthaltende Ca- u. Mg-Lsg. wird nach dem Abkühlen auf 15° auf 500 ccm aufgefüllt, gut geschüttelt und 250 ccm der Fl. abfiltriert. Diese werden auf ein kleines Vol. eingedampft, die Fl. zur Entfernung etwa gel. Eisens mit NH_3 versetzt und dann nochmals filtriert. Das Mn wird aus derselben durch Br und NH_3 entfernt und im Filtrat hiervon das Ca und Mg bestimmt. Bei Aschen, deren P_2O_5-Gehalt 20% übersteigt, wird eine kleine Korrektur für das vom Nd. eingenommene Vol. nötig sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 508—11. Juni. U. S. Depart. of Agricult., Abteil. für Chemie.)
DÜSTERBEHN.

J. Livingston R. Morgan, *Die Theorie der Trennung des Bariums, Strontiums und Calciums von den gemischten Sulfaten.* Ein Gemisch l. Sulfate und Carbonate, desgl. Ammoncarbonat allein, führt $CaSO_4$ und $SrSO_4$ in Carbonate über, nicht aber

$BaSO_4$. Vf. bezweckt mit der vorliegenden Arbeit die Wirkung der beiden Lösungsmittel zu erklären, sowie die des zugesetzten oder gebildeten Sulfats zu berechnen und zu zeigen, wie die Theorien der physikalischen Chemie auf die analytische Chemie Anwendung finden können. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 522—27. Juni. Havemeyer's Lab. d. Columbia Univ.) Düsterbehn.

Pouget, *Über die volumetrische Bestimmung des Zinks.* Zur sauren Zinklsg. fügt man zuerst pro 0,1 g Zn 20 ccm einer 10%ig. Na-Acetatlsg., dann tropfenweise bis zum Eintreten einer bleibenden Trübung NH_3 und darauf einen Überschufs (100 ccm pro 0,1 g Zn) gesättigten H_2S-Wassers hinzu. Man verjagt durch $^3/_4$stündiges Kochen den Überschufs des H_2S, setzt nach dem Erkalten Jodlsg. hinzu, die mit dem ZnS nach der Gleichung:

$$ZnS + 2J = ZnJ_2 + S$$

reagiert, und titriert nach einigen Minuten den Jodüberschufs mit Thiosulfat zurück. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 45—47. [3/7.*] Rennes. Chem. Lab. der Fakultät der Wissenschaft.) Düsterbehn.

A. G. Woodman, *Über die Bestimmung des der Milch zugesetzten Wassers.* Vf. schlägt vor, die der Milch zugesetzte Menge Wassers aus der D. des Milchserums nach der von ihm in folgender Weise modifizierten Methode Radulescu's (C. **90**. II. 357) zu bestimmen: 100 ccm der Milch von etwa 20° C. werden mit 2 ccm einer 25%ig. Essigs. (D. 1,0350) in einem Becherglase gemischt, letzteres, mit einem Uhrglase bedeckt, 20 Minuten in einem 70° h. Wasserbade erhitzt, dann 10—15 Minuten in Eiswasser gekühlt. Man filtriert klar durch ein trockenes Faltenfilter u. bestimmt die D^{15}. mittels Westphal'scher Wage. (1. 100 Tle. enthalten 10—50 Tle. W., 2. 100 Tln. sind 10—50 Tle. W. zugesetzt; Mittel aus 11, bezw. 10 Bestimmungen; D^{15}. der Milch selbst bei 1. 1,0335, bei 2. 1,03327.)

	n. Serum	10	20	30	40	50 Tle. W.
1.	1,0294	1,0261	1,0234	1,0204	1,0175	1,0150
2.	1,02945	1,02597	1,02392	1,02202	1,01999	1,01898

Die D^{15}. des Serums nimmt pro 10 ccm zugesetzten Wassers bei 1. im Mittel um 0,0031 und bei 2. von 0,0035—0,001 ab. Die Angabe Radulescu's, dafs die D. des n. Serums nicht unter 1,027 sinkt, wird bestätigt, nicht aber die, dafs pro 10 ccm zugesetzten Wassers die D. um 0,005—0,001 sinkt. Letztere Zahlen sind augenscheinlich irrtümlich angegeben, denn thatsächlich betragen sie nach den Tabellen Radulescu's 0,0029—0,0012. Die gleichzeitige Bestimmung der festen Substanz u. des Fettes hält Vf. nicht, wie Radulescu, für nötig. Die von E. Reich vorgeschlagene Modifikation (Milch-Ztg. **21**. 274; C. **92**. I. 905) bietet nach den Erfahrungen des Vf.'s keine Vorteile vor dem von ihm ausgearbeiteten Verf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 503—8. Juni. [Febr.] Massachusetts Instit. of Technology.) Düsterbehn.

J. Lewkowitsch, *Notizen über Kakaobutter.* Die Konstanten von reiner Kakaobutter sind F. 27,2—33°, F. der Fettss. 48,0—49,2°, Verseifungszahl 192,0—193,5, Reichert-Meissl'sche Zahl 0,33—0,83, Jodzahl 34,55—35,65, Säurezahl 1,1—1,95. Es ist also keineswegs richtig, dafs Kakaobutter viel flüchtige SS. enthält. Die Angabe, dafs Kakaobutter nicht ranzig wird, ist falsch. Es gelang dem Vf., durch die vereinte Wirkung von Sonnenlicht, Wärme und W. Kakobutter innerhalb weniger Tage ranzig zu machen. Die Ranzidität von Kakaobutter und von anderen Fetten entspricht keineswegs immer einem hohen Gehalt an freien Fettsäuren. — Hehner widerspricht auf Grund der allgemeinen Erfahrung der Angabe, dafs Kakaobutter

ebenso leicht ranzig werde, wie andere Fette. (J. Soc. Chem. Ind. **18.** 556—59. 30/6. London Section. [5/6.*].) BODLÄNDER.

A. Soldaini und **E. Bertè**, *Über das Calciumcitrat und seine Analysen.* Nach kurzem Hinweis auf die Citronensäureindustrie Italiens heben Vff. die Unsicherheit hervor, unter der diese Industrie infolge der verschiedenen analytischen Methoden u. Berechnungen leidet. Die Citronens. wird entweder als Calciumcitrat oder als Bleicitrat bestimmt, das erstere Verf. ist für die Praxis vorzuziehen, doch machen Vff. auf die oft wohl nicht genug beachtete Thatsache aufmerksam, daſs das Calciumcitrat, $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$, hygroskopisch ist und die Hälfte seines W. bei 100 bis 130°, die anderen 2 Mol. H_2O erst bei 175—185° verliert. Vff. verfahren bei der Analyse vom Calciumcitrat folgendermaſsen: 1 g der sehr fein gepulverten Substanz wird in einem ERLENMEYER-Kolben mit 10 ccm W. erhitzt u. mit etwa 20 Tropfen HCl (D. 1,18) versetzt, nach dem Abkühlen bei Ggw. von Phenolphtaleïn mit etwa 23 ccm $^1/_2$ N.-NaOH neutralisiert, mit 3 ccm Essigs. versetzt, filtriert und bis zur nicht sauren Rk. gewaschen. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, mit 15 bis 20 ccm sd. W. aufgenommen, filtriert, das Filter mit 35—40 ccm W. gewaschen, bis das Filtrat — nicht mehr als 55 ccm — farblos erscheint, und in bekannter Weise nach dem Trocknen verascht. Auf diese Weise wird man auch Fälschungen mit Calciumoxalat, resp. -phosphat nachweisen können. Die Analysenresultate werden am besten auf die wasserfreie Citronens. berechnet. (Boll. Chim. Farm. **38.** 441 bis 447. 12/7. [30/4.] Messina.) ROTH.

S. B. Schryver, *Eine neue Methode der Analyse käuflicher Phenole.* Die Methode beruht auf der Entw. von Ammoniak durch Hydroxylverbb. aus Natriumamid. Das nach TITHERLEY (J. Chem. Soc. London **66.** 504; C. **94.** II. 75) dargestellte Natriumamid wird mit Bzl. gewaschen, mit thiophenfreiem Bzl. auf dem Wasserbade gekocht u. nach Entfernung des aus dem beigemengten W. entwickelten Ammoniaks durch einen Luftstrom mit der Probe des getrockneten Materials versetzt. Es wird weiter auf dem Wasserbade gekocht, das durch einen Luftstrom entfernte Ammoniak wird in gemessener Schwefels. aufgefangen, u. deren Überschuſs wird zurückgemessen. Das Trocknen der Probe erfolgt sehr gut mit entwässertem Natriumacetat. Man braucht 50—60 ccm Bzl., damit die bei der Rk. entstehenden Phenolate, die in Bzl. swl. sind, keine Verstopfung verursachen. Das Bzl. muſs thiophenfrei sein, damit nicht verflüchtigte Schwefelverbb. die Titration erschweren. Proben von Phenol, o-Kresol, Thymol und Guajakol gaben Resultate, die auf $\pm 2\%$ genau waren. Die Ggw. von KW-stoffen ist nicht störend. Liegt ein Gemenge zweier Phenole von verschiedenem Molekulargewicht vor, so kann man aus der auf diesem Wege bestimmten „Hydroxylzahl" das Mengenverhältnis der beiden Phenole bestimmen. Indessen ist diese Bestimmung ungenau, da die von einem Gramm des Phenols entwickelte Menge Ammoniak nur geringe Unterschiede zeigt, z. B. 10,63 bei Phenol gegen 9,26 bei Kresol. Thymol in Thymianessenz und Eugenol in Nelkenöl lieſsen sich sehr genau bestimmen, ebenso W. in Phenolen. (J. Soc. Chem. Ind. **18.** 553 bis 556. 30/6. London Section. [5/6.*].) BODLÄNDER.

Bibliographie.

Ahlberg, K., Farmaceutisk Teknik. Stockholm 1899. gr. 8. 371 SS. mit 196 Abbildungen. Mark 8,50.

Ahrens, F. B., Schlesiens chemische Industrie und die technische Hochschule in Breslau. Breslau 1898. 8. 60 SS. Mark 2.

Berthelot, M., Station de Chimie végétale de Meudon, 1883—99. Chimie végétale et agricole. 4 volumes. Paris 1899. 8. XXXVI et 1997 pg. Mark 27,50.
Tome I contient: Fixation de l'azote libre sur la terre et sur les végétaux. — Tome II: Recherches générales sur la végétation; actions chimiques de la lumière. — Tome III: Recherches spéciales sur la végétation. — Tome IV: La terre végétale; le vin et son bouquet.

Clerc, L. P., La Chimie du photographe. (5 volumes.) Vol. II: Les produits photographiques; choix, essai, conservation. Paris 1899. 8. Mark 1,50.
Vol. I: Notions générales de Chimie photographique. 1898. 139 pg. Mark 1,50.

Dejonghe, G., Traité théorique et pratique de la fabrication de l'Alcool et des Levures. (2 volumes.) Vol. I. Paris 1899. gr. in-8. 430 pg. av. 176 figures.
Prix de souscription pour l'ouvrage complet Mark 25; dès l'apparition du 2. volume le prix sera porté à Mark 33.

Duhem, P., Une science nouvelle: la Chimie physique. Paris 1899. gr. in-8. Mark 1,80.

Duhem, P., Traité élémentaire de la Mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique. Tome IV: Les mélanges doubles; statique chimique générale des systèmes hétérogènes; index. Paris 1899. gr. in-8. 384 pg. av. figures. Mark 10,20.
L'ouvrage complet, 4 volumes, 1897—99. 308, 378, 380 et 384 pg. av. 600 figures. Mark 38.

Gadola, A., Metodo pratico per l'Analisi chimica qualitativa. Caserta 1899. 12. 70 pg. Mark 1,20.

Green, J. R., The soluble Ferments and Fermentation. Cambridge 1899. 8. XIII and 480 pg. cloth. Mark 12,30.

Greenish, H. G., Introduction to study of Materia Medica. Short account of more important crude Drugs of vegetable and animal origin. London 1899. roy. 8. 534 pg. with 213 illustrations. cloth. Mark 15,50.

Hammarsten, O., Lehrbuch der physiologischen Chemie. 4., völlig umgearbeitete Auflage. Wiesbaden 1899. gr. 8. X u. 654 SS. mit 1 Tafel. Mark 15.

Jaubert, G. F., L'industrie des matières colorantes azoïques. Paris 1899. 8. Mark 2,30.

Morgan, J. J., Tables for quantitative metallurgical Analysis for laboratory use. London 1899. 8. cloth. Mark 4,30.

Poincaré, H., Cinématique et Mécanismes, Potentiel et Mécanisme des fludes. Cours professé à la Sorbonne, rédigé par A. Guillet. Paris 1899. gr. in-8. 392 pg. av. 279 figures. Mark 12,50.

Pottevin, H., La saccharification de l'Amidon par la diastase du malt. Paris 1899. gr. in-8. 67 pg. Mark 4.

Stohmann, F., Handbuch der Zuckerfabrikation. 4. Auflage, vollständig neubearbeitet von A. Rümpler. Berlin 1899. gr. 8. XVI u. 645 SS. mit 5 Tafeln und 223 Abbildungen. Leinenband. Mark 24.

Townsend, C. F., Chemistry for Photographers. 2. edition, revised. London 1899. 8. 158 pg. cloth. Mark 1,50.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Farbstoffe. **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld. *Verfahren zur Darstellung eines braunen, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes.* Das Verf. des Pat. 101 541 wird dahin abgeändert, daſs man an Stelle der dort verwendeten Naphtole und Dioxynaphtaline hier ein Phenol der Benzolreihe wie o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol oder Gemische derselben, z. B. Rohkresol, mit Schwefel und Schwefelalkali oder Alkalipolysulfiden oder Gemengen von Schwefel und Alkalien, bezw. analog wirkenden Substanzen auf höhere Temperaturen erhitzt.

Der erhaltene Farbstoff — es wird ein fast vollkommen gleiches Resultat erhalten bei Verwendung von Rohkresol oder seinen reinen Isomeren — giebt schon in schwachen Farbbädern bei gewöhnlicher Temperatur auf ungebeizter Baumwolle dunkelbraune bis braunschwarze, äuſserst echte Färbungen. Bemerkenswert ist, daſs Phenol selbst keinen brauchbaren Farbstoff liefert; beim Kresol wird die wertvolle tinktorielle Eigenschaft des Farbstoffes vermutlich durch die Methylgruppe bedingt. (Patentbl. **20**. 393. DRP. 102897. 10/11. 95.; Zus.-Pat. zu 101541. 12/10. 95.; vgl. **99**. I. 1091.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines substantiven Azofarbstoffes aus Amidonaphtodisulfosäure H.* Läſst man auf das aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Amidonaphtoldisulfos. H in saurer oder alkal. Lsg. hergestellte Zwischenprod. Ätzalkali einwirken, so verwandelt sich dies Zwischenprod. in einen wertvollen, substantiven Azofarbstoff. Vor Diaminblau zeichnet sich der erhaltene Farbstoff durch gröſsere W.- und Seifenechtheit, sowie die gröſsere Echtheit der mit Chromchlorid behandelten Färbung aus. Ebenso ist es verschieden von dem nach Patentschrift 60373 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. Ref. 304 u. C. **92**. I. 472) aus 1 Mol. p-Oxy-p-amidodiphenyl u. 1 Mol. H-Säure erhaltenen Farbstoff.

Über den molekularen Aufbau des Farbstoffes lassen sich genaue Angaben nicht machen. Die Annahme, daſs ein intramolekularer Ringschluſs stattfindet, indem z. B. 2 Mol. des Zwischenprodd.

$$Cl \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_3 \cdot OH \cdot NH_2(SO_3H)_2$$

zu einem ringförmigen Molekül von der Konstitution

$$\text{Benzidin} < {}^{\text{H-Säure}}_{\text{H-Säure}} > \text{Benzidin}$$

zusammentreten, liegt nahe, ist aber nicht erwiesen; denn während des Überganges des rotvioletten Zwischenprodd. in Ggw. von Ätznatron in den reinblauen Farbstoff findet eine Entwickelung von Stickstoff statt. Gleichwohl enthält der Farbstoff kein zersetztes Zwischenprod., bei welchem ein Hydroxyl an Stelle der einen Diazogruppe im Benzidin getreten ist, und auch eine B. von Diaminblau $\text{Benzidin} < {}^{\text{H-Säure (alk.)}}_{\text{H-Säure (alk.)}}$ ist ausgeschlossen, denn beide lassen sich durch Zusatz von Natronlauge zur wss. Lsg. des Farbstoffes leicht erkennen. Möglich ist, daſs einige Moleküle des Zwischenprodd. ←— Benzidin —→ H-Säure sich in nachfolgender Weise aneinander reihen, und die endständige Diazogruppe sich in ein Hydroxyl verwandelt unter Entwickelung von Stickstoff:

H-Säure ←— Benzidin —→ H-Säure ←— Benzidin —→H-Säure ←—Benzidin—OH.

(Patentbl. **20**. 415. DRP. 102898. 7/7. 96.)

Schluſs der Redaktion: den 24. Juli 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 7. 16. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

M. Smoluchowski R. v. Smolan, *Neuere Untersuchungen über die Wärmeleitung in Gasen.* MAXWELL hatte aus der kinetischen Gastheorie den später experimentell bestätigten Schlufs gezogen, dafs die Wärmeleitung der Gase von dem Druck unabhängig sei. Das gilt aber nicht für sehr stark verd. Gase. Die Erscheinungen hierbei untersucht der Vf. ebenfalls auf Grund der kinetischen Gastheorie. Der Vorgang ist vergleichbar dem Gleiten der Gase bei sehr grofsen Verdd., wobei nicht wie bei höheren Drucken die Oberflächenschicht des Gases sich mit dem festen Körper bewegt, so dafs neben der inneren Reibung der Gase bei sehr geringen Drucken auch die Reibung an den festen Stoffen eine Rolle spielt. Bei der Wärmeleitung in sehr verd. Gasen tritt, wie sich aus der Theorie ableiten läfst, ein Temperatursprung an der Grenzfläche zwischen Gas und festem Körper ein. Wird aber die Verdünnung noch mehr gesteigert, so dafs die mittlere Weglänge der Gasmoleküle gröfser wird, als die Gefäfsdimensionen, so treten andere sehr komplizierte Erscheinungen auf. Auf solche Erscheinungen hat BRUSH (vgl. Chem. News **78**. 197; C. **98**. II. 1073) seine Angaben über die Existenz eines neuen Gases *Ätherion* gestützt. Der Fehler beruht hauptsächlich darauf, dafs BRUSH den Angaben des MAC LEOD-Manometers zu viel Vertrauen schenkte. Es entwickelte sich beim Erhitzen des Glaspulvers Wasserdampf. Dessen Druck kann aber in dem Manometer nicht gemessen werden, weil sich bei der Kompression der Wasserdampf wieder kondensiert. Das Gas enthielt weit mehr Wasserdampf, als das Manometer anzeigte, und daraus erklärt sich die scheinbar überaus grofse Wärmeleitung. Das sogenannte Ätherion ist nichts als Wasserdampf. (Österr. Chem.-Ztg. **2**. 385—89. 15/7.) BODL.

Harry C. Jones u. Kenjiro Ota, *Beitrag zu unserer Kenntnis von wässerigen Lösungen von Doppelsalzen.* JONES und MACKAY (Amer. Chem. J. **19**. 83; C. **97**. I. 579) haben gezeigt, dafs die Alaune in ihren konz. Lsgg. zum Teil in Form komplexer Ionen vorhanden sind, in den verdünnteren Lsgg. aber völlig dissociiert. Messungen der Leitfähigkeit von Lsgg. von $2KCl \cdot ZnCl_2$, $KCl \cdot CdCl_2$, $NaCl \cdot AlCl_3$ u. $2NH_4Cl \cdot HgCl_2$ ergaben, dafs in ihren konz. Lsgg. die Konzentration der komplexen Ionen weit gröfser ist. Während in den Lsgg. der Alaune der Unterschied zwischen der Summe der Leitfähigkeiten der Bestandteile und der Leitfähigkeit des Doppelsalzes nur wenige Prozent beträgt, beträgt er in den 1—1$^1/_2$ normalen Lsgg. von *Kaliumzinkchlorid* 40%, von *Kaliumkadmiumchlorid* 26%, von *Natriumaluminiumchlorid* 13%, von *Ammoniummerkurichlorid* 12%. In den verdünnteren Lsgg. sind die Unterschiede sehr klein. (Am. Chem. J. **22**. 5—14. Juli. JOHNS HOPKINS Univ.) BODL.

Förster, E. Müller u. F. Jorre, *Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Elektrolyse der Alkalichloridlösungen.* Um zu entscheiden, auf welchem Wege bei der Elektrolyse von Chlornatriumlsgg. sich Hypochlorit und -chlorat bilden, wurde in neutralen und alkalischen Lsgg. die Zunahme der Chlorat- und Hypochloritbildung, sowie die Sauerstoffentwickelung u. die Reduktion an der Kathode mit zunehmender Dauer der Elektrolyse untersucht. In neutraler Lsg. nahm bei 10—18° und einer Anodenstromdichte von 0,075 Ampère/qcm die Hypochloritmenge zuerst schnell zu

und blieb dann konstant. Gleichen Verlauf zeigten Reduktion und Sauerstoffentwickelung. Die Chloratbildung nimmt erst von dem Punkte an erheblich zu, bei welchem die Hypochloritmenge konstant bleibt. Ähnliches ergaben Vers. bei 50°; nur ist hier die Grenze, bei welcher die Hypochloritmenge konstant bleibt, schärfer. Daraus ist zu schließen, daß das Hypochlorit erstes Prod. der Elektrolyse ist und der Ausgangskörper für die Chloratbildung. Der Reduktion an der Kathode unterliegt nur das Hypochlorit, nicht das Chlorat, was daraus folgt, daß die Reduktion der Hypochloritmenge parallel geht. Die Sauerstoffentwickelung, die ebenfalls der Hypochloritbildung parallel geht, rührt wahrscheinlich her von einer Entladung der $Cl\bar{O}$-Ionen, wobei ähnlich wie bei der Entladung von $\bar{SO_4}$-Ionen, deren Regenerierung unter Sauerstoffentwickelung aus dem W. erfolgt. Kühlt man die Anode stark ab, so scheidet sich an ihr Chlorhydrat aus, woraus folgt, daß die Entladung der Chlorionen der primäre Prozeß ist, der rein chemisch die Hypochloritbildung verursacht. Die B. des Chlorats erfolgt durch die oxydierende Wirkung der freien unterchlorigen S., sowohl auf die $Cl\bar{O}$-Ionen, als auf die $\bar{Cl}$-Ionen. Macht man die Anodenflüssigkeit durch Zusatz von Natriumbicarbonat und Einleiten von CO_2 schwach sauer, so wird noch mehr unterchlorige S. frei, u. es wird dadurch deren oxydierende Wirkung, also die Chloratbildung verstärkt. Die Stromausbeute steigt, weil die Menge des Hypochlorits und damit dessen Reduktion verringert wird. Die schwache Säuerung kann auch durch Zusatz von Chlorcalcium erreicht werden, weil durch die B. des wl. Calciumhydroxyds die $\bar{OH}$-Ionen weggefangen werden. Das Calciumhydroxyd wirkt aber auch noch dadurch günstig, daß es die Kathode mit einem Überzug bekleidet, der die Reduktion des Hypochlorits an der Kathode verhindert. Bei höherer Temperatur wird ebenso wie bei Vermehrung des Flüssigkeitsvolums und lebhafter Durchrührung die B. des Chlorats beschleunigt und damit die Stromausbeute verbessert.

Besondere Verss. mit Hypochloritlsgg. ergaben, daß die Sauerstoffentwickelung in der That von der Menge der $Cl\bar{O}$-Ionen abhängt, die leichter entladbar sind, als die $\bar{Cl}$-Ionen. In stark alkal. Lsgg. ist die B. des Chlorats keineswegs wie in den neutralen Lsgg. ein sekundärer Vorgang. Wäre das der Fall, so müßte bei Zunahme der Alkalinität die Hypochloritbildung auf Kosten der Chloratbildung beständig zunehmen. Das ist, wie die Versuche ergaben, keineswegs der Fall. Der Einfluß der Temperatursteigerung ist in alkal. Lsg. ein anderer als in neutraler. Es nimmt mit steigender Temperatur die Chloratbildung ab u. die Hypochloritbildung zu. Es ist möglich, daß direkt aus dem Chlorid an der Anode durch anodische Oxydation Chloratbildung erfolgt, indem entweder Chlor- und OH-Ionen gleichzeitig entladen werden u. dann mit einander in Rk. treten, oder indem der an der Anode frei werdende Sauerstoff die $Cl\bar{O}$-Ionen u. die $\bar{Cl}$-Ionen, ohne daß diese vorher entladen werden, direkt zu Chlorationen oxydiert. Jedenfalls ist der Vorgang in stark alkal. Lsg. wesentlich von dem in neutraler oder schwach alkal. Lsg. eintretenden verschieden. Technisch hat nur die elektrolytische Chloratgewinnung aus saurer oder schwach alkal. Lsg. Bedeutung, weil dabei die Sauerstoffentwickelung relativ gering ist. Die besten Stromausbeuten — 87% — erhält man in reiner Chlorcalciumlsg. — In der Debatte hebt NERNST hervor, daß man über die Ionenkonzentration in unmittelbarster Nachbarschaft der Elektrode nur dann etwas aussagen kann, wenn die Stromdichte äußerst klein ist, während in den Versuchen des Vf.'s recht erhebliche Stromdichten angewandt wurden. (Z. f. Elektrochemie. 6. 11—23. 6/7. VI. Elektrochem. Versamml. Göttingen [26/5.*].) BODLÄNDER.

G. **Bredig**, *Über amphotere Elektrolyte und innere Salze.* (Nach Versuchen von **Winkelblech.**) Als amphotere Elektrolyte bezeichnet der Vf. solche, die sowohl

H-Ionen als OH-Ionen abspalten können. Es gehören hierher das Diazoniumhydrat, gewisse Metallhydroxyde u. Amidosäuren. Wird in letzteren gleichzeitig ein Wasserstoffion und eine OH-Gruppe abgespalten, so entstehen Zwitterionen, die gleichzeitig eine positive und eine negative Ladung tragen u. identisch sind mit inneren Salzen u. Anhydriden. An Glykokoll, Sarkosin u. Betaïn wurde die Hydrolyse der Chlorhydride u. der Natronsalze untersucht. Es ergab sich hierbei, daſs alle drei Verbb. stärkere SS. als Basen sind, und daſs sowohl ihre Acidität als ihre Basicität in der oben angegebenen Reihenfolge zunimmt. Methylorange giebt ein Natriumsalz, das nur geringe Hydrolyse zeigt; es ist also eine ziemlich starke S., während die basische Funktion der Amidogruppe in Methylorange ziemlich klein ist. Die undissociierte Base ist gelb, und der eigentliche Träger der Farbrk. ist das Kation. — In der Diskussion hebt Ostwald den Unterschied zwischen amphoteren Elektrolyten hervor, die den Wasserstoff nur von der Hydroxylgruppe selbst abspalten können, u. solchen, die neben den Hydroxylionen auch Wasserstoffionen abspalten können. Küster verteidigt seine Auffassung, daſs die Wasserstoffionen bei Methylorange nicht von der SO_3H-Gruppe, sondern von der durch innere Salzbildung entstandenen NH_3-Gruppe abgespalten werden. Dem gegenüber betont Bredig, daſs es nicht zu entscheiden sei, woher die abgespaltenen H-Ionen gekommen seien. Methylorange ist als S. schwächer als Schwefelsäure; wenn es durch Kohlens. verfärbt wird, so kann das daran liegen, daſs auch Kohlens. keine überaus schwache S. ist. (Z. f. Elektrochemie **6**. 33—37. VI. Hauptversammlung Göttingen [26/5.*].) Bodländer.

Alfred Coehn, *Über Wasserstoffentwickelung.* (Nach Versuchen von Caspari.) Es wurde bestimmt, welche Spannung an Metallkathoden gegen eine Wasserstoffelektrode herrschen muſs, damit an ihnen eine noch eben sichtbare Wasserstoffentwickelung eintritt. Diese als Überspannung bezeichnete Spannung beträgt für:

Pt (platiniert)	Au	Pt (blank)	Ag	Cu	Pd	Sn	Pb	Zn	Hg
0,005	0,02	0,09	0,15	0,23	0,48	0,53	0,64	0,70	0,78.

Die Zahlen gelten für groſse Oberflächen. Die Auflösung von unedlen Metallen unter Wasserstoffentwickelung wird begünstigt, wenn das Metall mit einem anderen, edleren zusammenhängt. Die Intensität der Wasserstoffentwickelung hängt aber nicht ab von dem Unterschied der beiden Metalle in der Spannungsreihe, sondern nur davon, ob an dem edleren Metall die Überspannung einen gröſseren oder geringeren Wert hat. Zink löst sich nicht in sehr verd. Schwefels., weil die elektromotorische Kraft der Wasserstoffverdrängung geringer ist, als die Überspannung. Wird durch Anwendung einer konzentrierteren Schwefels. die elektromotorische Kraft gröſser gemacht als die Überspannung, so findet Wasserstoffentwickelung statt. Verringert man nun wieder durch Zusatz von Zinkionen die elektromotorische Kraft der Wasserstoffentwickelung, so daſs sie unter den Wert der Überspannung sinkt, so hört die Gasentwickelung auf. Der Vf. glaubt, daſs die Überspannung um so kleiner ist, je mehr sich der Wasserstoff in dem Metall löst. Die Lsg. des Wasserstoffes im Palladium allerdings sei ein anderer. in der B. einer Legierung bestehender Vorgang. — In der Debatte hebt Ostwald hervor, daſs der Wert der Überspannung wahrscheinlich dadurch beeinfluſst werde, wie lange man auf das Auftreten der ersten Blase warten will. Bredig glaubt, daſs die von ihm und Haber beobachteten Zerstäubungserscheinungen an Kathoden davon herrühren, daſs sich zunächst nicht Wasserstoff abscheidet, sondern eine Legierung des Wasserstoffes mit dem Kathodenmetall, die dann unter Entw. von Wasserstoff und Zerstäubung des Metalls zerfällt. Bleinatriumlegierungen erleiden in W. auch ohne Elektrolyse eine Zerstäubung. (Z. f. Elektrochemie **6**. 37—41. 13/7. VI. Hauptversamml. Göttingen. 26/5.) Bodl.

W. Nernst, *Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen.* Während die Leitfähigkeit der Metalle bei fallender Temperatur steigt, steigt die Leitfähigkeit der Elektrolyte mit der Temperatur. Da auch feste Körper elektrolytisch leiten können, war es von Interesse, die Veränderung von deren Leitfähigkeit mit der Temperatur zu untersuchen. Es ergab sich, dafs die Leitfähigkeit reiner Oxyde sehr langsam mit der Temperatur ansteigt und immer gering bleibt, dafs aber Gemische eine ganz ungeheuer viel gröfsere Leitfähigkeit besitzen, ein Verhalten, das mit dem der flüssigen Elektrolyte völlig übereinstimmt. Gemische von Oxyden des Magnesiums, Siliciums, Zirkons und der seltenen Erden erreichen, wenn sie durch den Strom selbst auf hohe Temperaturen gebracht sind, eine 5—6 mal so grofse Leitfähigkeit als bestleitende Schwefels. Auch wenn man die festen Leiter mit Gleichstrom im Glühen erhält, tritt keine Störung durch Zersetzung ein. Das könnte so gedacht werden, dafs diese Stoffe metallische Leitfähigkeit besitzen. Es spricht aber hiergegen die Durchsichtigkeit dieser Oxyde, die nach der elektromagnetischen Lichttheorie mit metallischer Leitfähigkeit nicht vereinbar ist.

Dafs in diesen durch den Strom zur Weifsglut gebrachten Oxyden eine elektrolytische Leitung besteht, folgt daraus, dafs beigemengte farbige Oxyde deutlich sichtbar zur Kathode wandern, dafs Magnesiastifte nach längerer Benützung Auswüchse an der Kathode zeigen, die offenbar von verbranntem Magnesium herrühren, u. dafs die Kathode, an die das Metall wandert, dunkler ist, weil an ihr eine bessere Leitfähigkeit herrscht, als an der Anode. Dafs die Entmischung durch den Strom nicht gröfseren Umfang annimmt, wird dadurch bewirkt, dafs der Sauerstoff, der an der Anode abgeschieden wird, das Metall an der Kathode sofort wieder oxydiert. Es genügen hierfür die geringen Sauerstoffmengen, die durch Dissociation des W. entstehen. In einer Wasserstoffatmosphäre werden die Glühkörper meist durch Reduktionserscheinungen an der Kathode gleich zerstört. Es ist der Strom, der die Stifte dauernd im Glühen erhält, der Hauptsache nach ein Reststrom, wie er ähnlich bei der Elektrolyse einer Jodjodkaliumlsg. auftritt. Bei den hohen Temperaturen in den Glühkörpern überwiegt der Reststrom bei weitem den dem Faraday'schen Gesetz entsprechenden Strom, so dafs die Glühkörper scheinbar zu metallischen Leitern werden, ein für die Praxis der Lichterzeugung äufserst nützliches Phänomen. (Z. f. Elektrochemie **6**. 41—43. 13/7. VI. Hauptversammlung Göttingen. [26/5.*].) Bodländer.

W. C. Heräus, *Demonstration eines neuen Widerstandsmaterials.* Zur Herstellung grofser Widerstände eignen sich Platinlegierungen nicht, weil auch die schlechtest leitende 30%ig. Platiniridiumlegierung für einen Meter Draht von 0,3 mm Durchmesser nur einen Widerstand von 5 Ohm besitzt. Es gelang durch Erhitzen von 10—15% Platin mit Thon auf etwa 1250° in einer reduzierenden Atmosphäre, Stifte herzustellen, die einen sehr grofsen Widerstand zeigen, aber auch schon in der Kälte die Elektrizität leiten. Es entsteht bei der Erhitzung wahrscheinlich eine Platinsiliciumlegierung, die die Elektrizitätsleitung übernimmt. Die Leitfähigkeit nimmt bei steigender Temperatur ab. Von einem bestimmten Punkte an aber steigt die Leitfähigkeit wieder, vielleicht weil sich dabei noch mehr von der Platinsiliciumlegierung bildet. Die Fäden können bis zur Rotglut beansprucht werden. Es kann die Masse auch glasurartig auf Thonstäbe eingebrannt werden. Man erhält dadurch Widerstandskörper, die sehr grofse Energiemengen aufzunehmen im stande sind. (Z. f. Elektrochemie **6**. 43—46. 13/7. VI. Hauptversamml. Göttingen. [26/5.*].) Bodl.

Elbs, *Zur Theorie der Bleiakkumulatoren.* Bei der von dem Vf. aufgestellten Theorie spielt die intermediäre B. von *Bleidisulfat*, einem Salze des vierwertigen Bleies, eine Rolle. Es gelang dem Vf., diese Verb. zu isolieren u. ihr Verhalten zu unters. Das farblose Salz $Pb(SO_4)_2$ zers. sich mit W. sofort in Bleisuperoxyd und

Schwefels. Beständiger sind die gelben Doppelsalze $(NH_4)_2Pb(SO_4)_3$ u. $K_2Pb(SO_4)_3$. Das Bleidisulfat l. sich in konz. HCl mit gelber Farbe auf, und die Lsg. bleibt auf Zusatz von Natriumacetatlsg. klar; beim Erwärmen scheidet sich Bleisuperoxyd aus. Die Existenz eines Sulfats des vierwertigen Bleies ist hiermit erwiesen; dagegen glaubt der Vf., dafs die von LIEBENOW angenommene Existenz der Ionen $\overline{\overline{PbO_2}}$ in der sauren Lsg. nicht nur hypothetisch, sondern ganz unmöglich sei. Allerdings setzt die intermediäre B. des Disulfats nach Ansicht des Vf.'s die Irreversibilität voraus, während nach DOLEZALEK der Akkumulator vollkommen reversibel ist. Es ist aber möglich, dafs der Energieverlust bei der B. des PbO_2 über das $Pb(SO_4)_2$ verschwindend klein ist. — In der Debatte wendet NERNST ein, dafs, wenn der Übergang der Verb. $Pb(SO_4)_2$ in PbO_2 nur mit einem sehr kleinen Energieverlust verbunden wäre, das Disulfat stabil sein müfste und nicht so schnell zerfallen könnte. Dafs nur wenig $\overline{\overline{PbO_2}}$-Ionen in saurer Lsg. vorhanden seien, ist kein Beweis dagegen, dafs das Bleisuperoxyd durch deren Entladung entsteht, weil z. B. auch aus einer Kaliumsilbercyanidlsg. sich Ag abscheidet, obwohl die Menge der Ag-Ionen in der Lsg. aufserordentlich klein ist. — ELBS bestreitet, dafs überhaupt $\overline{\overline{PbO_2}}$-Ionen in der sauren Lsg. vorhanden sein können. Bleidisulfat ist aber sicher in nachweisbarer Menge in einer Lsg. in Schwefels. von D. 1,6 vorhanden, in einer Lsg. also, mit der sich ein Akkumulator noch treiben läfst. Zwischen Akkumulatoren mit S. von so hoher Konzentration und solchen mit verdünnterer S. besteht aber ein kontinuierlicher Übergang. — LE BLANC betont, dafs die Theorien von ELBS und LIEBENOW sich nicht ausschliefsen; es können sowohl $\overline{\overline{PbO_2}}$-Ionen als Ionen des vierwertigen Bleies in der Lsg. vorhanden sein, und beide können die Abscheidung des PbO_2 bedingen. Wahrscheinlich ist es aber nicht, dafs die vierwertigen Bleiionen leichter das labile l. Bleidisulfat als das stabile unl. Bleisuperoxydhydrat geben werden. — SIEG bestreitet, dafs die Bruttoformel des Akkumulators:

$$PbO + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O$$

richtig ist, da es technisch verwendbare Akkumulatoren giebt, die weniger Schwefels. enthalten als dieser Gleichung entspricht. An der Anode darf sich gar kein Bleisulfat bei der Entladung bilden, wenn die Platte nicht verderben soll. — ELBS erkennt dies an; bei der normalen Entladung fehlt an der Anode die für die B. von Bleisulfat nötige Schwefelsäure. Beim Laden aber wird reichlich Schwefelsäure zugeführt, so dafs sich dabei Disulfat bilden kann. — OSTWALD hebt hervor, dafs nicht nur die von ELBS und die von LIEBENOW, sondern alle möglichen innerhalb der Bruttogleichung aufstellbaren Reaktionsgleichungen den wirklichen Vorgängen entsprechen, solange langsame Prozesse in Frage kommen, bei denen allein Reversibilität besteht. Alle diese Rkk. sind möglich, u. alles Mögliche ist wirklich. Die Zers. des Bleidisulfats mit W. in Bleisuperoxyd und Schwefels. ist beim Gleichgewicht reversibel und deshalb ist die von ELBS aufgestellte Theorie ebensowohl zulässig wie jede andere. (Z. f. Elektrochemie 6. 46—52. 13/7. VI. Hauptversammlung. Göttingen [26/5.*].) BODLÄNDER.

Paul Rohland, *Über einige Reaktionen im direkten Lichte.* Vf. bespricht solche im Sinne der Dissociationstheorie. Der Einflufs der Belichtung kann sich äufsern in einer Beschaffenheitsveränderung ohne Einw. von Agenzien, z. B. die molekulare Umwandlung des gelben in roten Phosphor, des in CS_2 l. Schwefels in unl., oder in einer Transformation unter gleichzeitigem Einflufs von Licht u. Agenzien, z. B. Umwandlung von Sauerstoff in Ozon bei der Oxydation von Phosphor. Zur ersten Art gehört die Veränderung von Cuprochlorid u. Cuprobromid im Lichte. Ersteres färbt sich violett bis dunkelblau, letzteres, das sich in diffusem Lichte nur wenig verändert,

wird in direktem Sonnenlichte deutlich blau. Zugleich verändert sich seine Lösungstendenz gegenüber einer verd. NaCl- oder $Na_2S_2O_3$-Lsg., so daſs eine physikalische Modifikation anzunehmen ist.

Zur zweiten Klasse gehört das Verhalten von Cuprichlorid in äth. Lsg. Die gelblichgrüne Lsg. entfärbt sich unter B. von Cuprochlorid. Durch Zusatz von W. wird die Dissociation in weitgehendem Maſse hervorgerufen. Ebenso wird $HgCl_2$ durch Sonnenstrahlen teilweise in Hg_2Cl_2 unter B. von HCl verwandelt. Die Lsg. wird nach längerem Stehen in der Sonne deutlich sauer. Durch Zusatz von HCl oder eines stark dissociierten Chlorides wird die Zers. verhindert. Auch gelbe Ferrichloridlsg. wird durch Bestrahlung in grünes Ferrochlorid verwandelt, was auf Entladung der Ferriionen zu Ferroionen zurückzuführen sein dürfte. (Chem.-Ztg. **23**. 567 und 581—82. 5/7. und 8/7.) Woy.

Raoult, *Antwort auf des Herrn Ponsot „Bemerkungen über die kryoskopischen Messungen von Herrn Raoult"*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 356; C. **99**. I. 1149.) Ponsot hält die Messungen des Vf.'s für falsch, weil jede Lsg. einen verschiedenen Koeffizienten der Korrektion für die Überschmelzung zeigt. Der Vf. erblickt gerade in dieser hypothesenfreien empirischen Korrektion einen Vorzug seiner Methode. Die Angabe, daſs die im Laufe der Zeit von Raoult gefundenen kryoskopischen Zahlen sich stetig änderten und immer mehr den nach der Methode von Ponsot erhaltenen nähern, ist falsch und stützt sich nur auf willkürliche Zahlenangaben von Ponsot. Ponsot giebt an, daſs man, um richtige Werte zu erhalten, bei jeder Gefrierpunktbestimmung ein äuſseres Bad von ganz konstanter Temperatur, die dem Gefrierpunkt der untersuchten Lsg. gleich ist, anwenden müsse, wie man es nur durch Verwendung von Kryohydraten erhalten könne. Nun hat Ponsot etwa 100 Bestimmungen zwischen 0 und —3° veröffentlicht, während doch nur höchstens 1 Dutzend Kryohydrate innerhalb dieser Grenzen bekannt ist. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3] **21**. 610—12. 5/7.) Bodländer.

A. Ponsot, *Bemerkungen über die Verwendung von Kryohydraten.* Vf. hat bei seinen Unterss. über den Gefrierpunkt von Salzlsgg. Gemische von Kryohydraten benutzt, über die er einige Beobachtungen mitteilt. Die Verss. haben ergeben, daſs ein und dasselbe Salz ein kryohydratisches Bad geben kann, dessen Zus. und Temperatur von dem Grad der Verunreinigung des Salzes abhängig ist. Während man mit reinem Salz eine bemerkenswert konstante Temperatur erhalten kann, beobachtet man beim unreinen Salz während des Erstarrens mehr oder minder groſse Schwankungen in der Temperatur. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 98—100. [10/7.*] Physik. Lab. d. Sorbonne.) Düsterbehn.

C. A. Lobry de Bruyn, *Die Explodierbarkeit des reinen Kaliumchlorats.* Die von Lunge (S. 7) besprochene Explosion von Kaliumchlorat in St. Helens ist als Beweis dafür anzusehen, daſs chlorsaures Kali, wie auch andere endothermische Verbb., die bei der Zers. Gase entwickeln, direkt zur Explosion gebracht werden kann, sofern eine genügend starke Zündladung angewandt wird. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 633. 4/7. Amsterdam. Univ.-Lab.) Woy.

Anorganische Chemie.

J. M. Eder u. E. Valenta, *Das Spektrum des Chlors.* Die Abhandlung enthält eine vergleichende Zusammenstellung früherer Beobachtungen u. derjenigen der Vff., welche ein groſses Rowland'sches Konkavgitter benutzten und photographische Aufnahmen mittels eines Spektrographen machten. Die Beobachtungen beziehen sich auf ein Gebiet von 10—100 mm Druck. Platin ist als Elektrodenmaterial ziemlich beständig,

wenn das Chlor vollkommen wasserfrei ist, und wenn das Metall nicht zum Glühen gebracht wird. Die Angaben der Vff. decken sich mit dem Befund von Ciamician, welcher gefunden hat, daſs mit Zunahme des Druckes eine Verbreiterung der bei niederen Drucken deutlichen Linien u. eine Verstärkung des kontinuierlichen Spektrums, dagegen kein Bandenspektrum zu beobachten ist. Bei 30—40 mm sind die Beobachtungen verhältnismäſsig noch bequem, bei 10—20 mm ist die Helligkeit erheblich kleiner. — Stickstoff ist besonders bei kleinen Drucken störend. — HCl erleidet so schnell Zers., daſs das Spektrum des Chlors nur kurze Zeit beobachtet werden kann.

Von den näheren Angaben ist hervorzuheben: Die Linien im Gelbgrün, λ = 5457, 5444, 5423, 5392, erweisen sich bei kleinen Drucken als Gruppen von zwei, resp. drei Linien. Dasselbe gilt für die grünen Doppellinien λ = 5221 und 5218, 5103 u. 5078, sowie für die blauen Gruppen λ = 4819, 4810, 4794. Charakteristisch sind ferner die Linien λ = 4132 im Violett und λ = 3860 im Ultraviolett. Eine Linie, welche keine Verbreiterung nach dem roten Ende bei Erhöhung des Druckes zeigt, ist die Nebenlinie λ = 3750. Die Angaben über die Wellenlängen beziehen sich auf die Rowland'schen Eisenlinien des Sonnenspektrums. (Denkschr. d. math.-naturw. Klasse der Kaiserl. Akademie der Wiss. Wien. 1—11. März. Sep. vom Vf.)

Böttger.

Berthelot, *Neue Untersuchungen über das Argon und seine Verbindungen.* Vf. hat eine ihm von Ramsay übersandte neue, 30% N enthaltende Probe Argon nach vorausgegangener Entfernung des N in der früher (Ann. Chim. Phys. [7] **7.** 5) beschriebenen Weise auf eine Reihe organischer Verbb. einwirken lassen. Während bei der Einw. dunkler elektrischer Entladungen auf Gemische von Argon u. Verbb. der Fettreihe eine Absorption des Argons nicht eintrat, lieferten die Verss. in der Benzolreihe positive Resultate. Es trat hier nach einigen Stunden, als Folge einer langsam fortschreitenden Rk., der B. eines *Phenylmerkurargons*, eine mehr oder minder intensive grüne Lichterscheinung auf, die in fast allen Fällen bei vollem Tageslicht sichtbar war. Schwer erkennbar war diese Erscheinung beim Phenol, Benzaldehyd und Rhodanbenzol, deutlicher bereits beim Cymol und Anilin, am schärfsten aber beim Bzl., Toluol, Benzonitril und Anisol. Andere cyklische Körper, wie Furfurol, Thiophen u. a. bilden ebenfalls, wenn auch in weniger auffallender Weise, analoge Verbb. Spezielle Verss. mit Bzl. und CS_2 bestätigen und vervollständigen die Resultate früherer Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **120.** 581 u. 1316; C. **95.** I. 832 u. II. 209) des Vf.'s. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129.** 71 bis 84. [10/7.*].)

Düsterbehn.

David Leonard Chapman, *Die allotropen Modifikationen des Phosphors.* (J. Chem. Soc. London **75.** 734—46. Manchester. Owens College. — C. **99.** I. 1179.)

Posner.

Pouget, *Über die metallischen Sulfantimonite.* Die Einw. von $AgNO_3$ auf Lsgg. des n. K-Sulfantimonits, K_3SbS_3, führt zur B. zweier Verbb.: Ag_3SbS_3 u. KAg_2SbS_3 (C. r. d. l'Acad. des sciences **124.** 1578; C. **97.** II. 331). In gleicher Weise entstehen auf Zusatz von Zn-, Mn- oder Pb-Salzlsgg. zu einer verd. (1 Mol. in 10 l) Lösung des K_3SbS_3 voluminöse, amorphe Ndd. von $Zn_3Sb_2S_6$ (orange), $Mn_3Sb_2S_6$ (schmutzig rosa) und $Pb_3Sb_2S_6$ (kastanienbraun). Ist die K_3SbS_3-Lsg. konz. und im Überschuſs, so entstehen die Analoga des Ag_2KSbS_3, krystallinische Verbb. folgender Zus.: $KZnSbS_3$ (weiſs), $KMnSbS_3$ (rosa) und $KPbSbS_3$ (kastanienbraun), die durch Wasser leicht in die vorher erwähnten, jetzt aber krystallinischen Sulfantimonite, $Zn_3Sb_2S_6$ etc. zers. werden. — Die Ferro-, Ni- u. Co-Salze bilden mit verd. K_3SbS_3-Lsg. die analogen, aber leicht oxydierbaren Verbb. $Fe_3Sb_2S_6$, $Ni_3Sb_2S_6$ u. $Co_3Sb_2S_6$; die in konz. Lsg. entstehenden Ndd. enthalten Kalium. — Cu-Salze werden durch

eine K_3SbS_3-Lsg. gleichzeitig zu Cuprosalz reduziert. Auf Zusatz einer Cu-Salzlsg. im Überschufs zu einer verd. Orthosulfantimonitlsg. entsteht ein schwarzer Nd. von $Cu_3Sb_3S_6$, der, sobald das Sulfantimonit im Überschufs ist, zu Cu_3SbS_3 reduziert wird. Durch konz. Sulfantimonitlsg. geht der anfangs gebildete schwarze Nd. schnell in den gelben, krystallinischen Nd. von Cu_2KSbS_3 über, der durch W. leicht zu dem rotbraunen, in diesem Fall krystallinischen Cu_3SbS_3 zers. wird. — Die Merkurisalze werden durch Sulfantimonit zu metallischem Hg reduziert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 103—4. [10/7.*] Rennes. Chem. Lab. d. Fakult. d. Wiss.) Düsterb.

G. Chesneau, *Wirkung des Stickstoffoxyds auf die Salze des Chromoxyduls.* Um bei seinen Verss. die Einw. des Luftsauerstoffs auf das Chromoxydulsalz sicher zu vermeiden, bedeckte Vf. die durch Reduktion der sauren oder neutralen Chromoxydsalzlsgg. mittels Zn bereiteten Chromoxydulsalzlsgg. mit einer Schicht schweren Steinöles (D. 0,870), welche die Fl. wochenlang vor der Wirkung der Luft schützte. Beim Einleiten von reinem, trockenem NO in die Chromchlorürlsg. wurde auf 3 Mol. $CrCl_2$ 1 Mol. NO absorbiert, entsprechend der Formel $(CrCl_2)_3 \cdot NO$. Die blaue $CrCl_2$-Lsg. nimmt hierbei eine schön dunkelrote, an Portwein erinnernde Farbe an, die um so röter ist, je schneller die Sättigung sich vollzieht, doch schlägt sie im Gegensatz zu der braunen Farbe der NO-haltigen Eisensalze, die sich nicht verändert, bei gewöhnlicher Temperatur in 1—2 Stdn., in der Siedehitze sofort, in grünlichbraun um. Während die Eisenoxydulsalzlsgg. ihr gesamtes NO entweder beim Erhitzen oder im Vakuum verlieren, erfolgt unter den gleichen Bedingungen bei den Chromoxydulsalzen keine Spur einer NO-Entw. Es liegt hier thatsächlich eine Verb. vor, denn die Lsg. absorbiert nicht mehr Sauerstoff.

Bei schnellem Einleiten des NO unter fortwährendem Rühren der Fl. stieg die Absorption ein wenig, jedoch nur auf 1,2—1,3 Mol. NO: 3 Mol. $CrCl_2$. Bei einer langsam sich vollziehenden Absorption ist der Wert derselben ein geringerer. Er fällt bis auf 0,87 Mol.: 3 Mol. $CrCl_2$, was Vf. durch eine Einw. des unverändert gebliebenen $CrCl_2$ auf das NO-haltige Prod. erklärt. Er konstatierte, dafs eine schnell in der Kälte gesättigte, neutrale Lsg. sd. Fehling'sche Lsg. reduziert und mit Ätzalkalien kein NH_3 entwickelt, während sich eine sehr langsam in der Kälte oder schnell in der Hitze gesättigte Lsg. gerade umgekehrt verhält; k. gesättigte, saure Lsgg. geben beide Rkk. Dieses Verhalten erklärt sich leicht durch die beiden folgenden Rkk.:

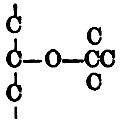
$$2[(CrCl_2)_3 \cdot NO] + 3H_2O = 3Cr_2Cl_4O + 2NH_3O,$$
$$2CrCl_2 + 2[(CrCl_2)_3 \cdot NO] + 3H_2O = 4Cr_2Cl_4O + 2NH_3.$$

In dem ersten Fall hat sich der N des NO in Hydroxylamin, im zweiten Fall in NH_3 umgewandelt, während der O des NO durch das Chromoxydulsalz fixiert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 100—3. [10/7.*].) Düsterbehn.

Organische Chemie.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen.* XXXIX. *Die Natriumverbindungen der isomeren Butylalkohole und α-Bromfettsäureester.* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1748; C. **99**. II. 264.) *Normales primäres Natriumbutylat*, $CH_3(CH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot ONa$ (B. aus Metall u. überschüssigem A. direkt durch Abdestillieren des Überschusses bei 200° im Vakuum oder in Lg.), setzt sich mit *α-Brompropionester*, *α-Brombuttersäureester*, *α-Bromisobuttersäureester* u. *α-Bromisovaleriansäureester* um unter B. von NaBr zu 81—86%. Die Rohester enthalten in den beiden letzten Fällen, besonders stark im vorletzten, polymere Methakryl-, bezw. Dimethakrylsäureester, die eine „Ausweichrk." anzeigen. In Lg.-Lsg. ist dies der erste Fall bei einem

normalen, primären A. — *Sekundär-normales Butylat*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot ONa$, läfst sich auch nach beiden Methoden gewinnen, ist aber stark braun gefärbt. Die Umsetzung mit α-Brompropionester und α-Bromisobuttersäureester ist in Lg.-Lsg. stürmisch, 91—73 %. Bei letzterem in einem Falle B. von polymerem Methakrylsäureester. — *Natriumisobutylat*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot ONa$, im Vakuum bei 140° gewonnen, ist weifs, färbt sich an der Luft braun. Die Umsetzung mit Brompropion-, Bromisobutter- u. Bromisovalerianester verläuft leicht zu 88—81 %. Die Prodd. des zweiten liefern polymere Methakrylsäureester, bei denen des dritten treten bei der Dest. zwischen 80—120° Zers. ein. — *Tertiäres Natriumbutylat*, $(CH_3)_3 \cdot CONa$, wird auf beide Weisen gewonnen, ohne Zers. (s. dagegen beim Isopropylat). Die Umsetzung nach einstündigem Kochen erfolgt zu 75 bis 81 %. Polymerisierung bei den Prodd. des α-Bromisobutter- u. Isovalerianesters. Die Fraktionskurven zeigen Knickungen, die auf räumliche Hinderungen schliefsen lassen, besonders beim tertiären Butylat, also bei der nebenstehenden Gruppierung.



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1940—47. 10/6. [21/6.] Riga. Chem. Lab. des Polytechnikums.) RASSOW.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen.* XL. *α-Bromfettsäureester und die Natriumverbindungen des Isoamyl-, Oktyl- und Isocaprylalkohols. Natriumisoamylat*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2ONa$, Darst. bei 200° im Vak.; bräunt sich an der Luft. Setzt sich mit den vier α-Bromestern zu 73—88 % um. Polymerisierung bei den Prodd. des α-Bromisobuttersäureesters. — *Normal-primäres Natriumoktylat*, $CH_3(CH_2)_6 \cdot CH_2 \cdot ONa$, Darst. direkt schwierig, da der A. bei 260° im Vakuum sehr schwer entweicht, wachsartig. Die Umsetzung ist damit langsam und unvollständig. Mit in Lg. dargestelltem Alkylat verläuft sie zu 68—87 %. Die Öle aus α-Bromisobutterester zers. sich gegen 190°; es tritt Polymerisierung ein; die Fraktionskurven zeigen Ausweichprodd. an. — *Sekundär-normales Natriumoktylat (Na-Isocaprylat)*, $CH_3(CH_2)_5 \cdot CH(CH_3) \cdot ONa$; Darst. bei 220° im Vak., gelb und wachsartig; enthält wahrscheinlich das Salz einer organischen S. Ist in Lg.-Lsg. nicht darstellbar. Die Umsetzung mit α-Brompropion- u. α-Bromisobuttersäureester erfolgt nur zu 63—65 %. Die Prodd. des letzteren polymerisieren sich stark. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1948—53. 10/7. [21/6.] Riga. Chem. Lab. des Polytechnikums.) RASSOW.

C. A. Bischoff, *Studien über Verkettungen.* XLI. *Charakteristik der gesättigten einwertigen Alkohole gegenüber den α-Bromfettsäureestern.* Zur Umsetzung wurden verwendet die *Alkohole* des I. *Methyls*, II. *Äthyls*, III. *Propyls*, IV. *Butyls*, V. *Oktyls* (diese alle normal-primär), VI. *Isopropyls*, VII. sek. *Butyls*, VIII. *Isocapryls* (3 sekundäre), IX. *Isobutyls*, X. *Isoamyls* (primäre mit verzweigter Kette) u. XI. *tert. Butyls*. Der Verkettung durch den zweiwertigen Sauerstoff treten weniger Hindernisse entgegen als bei mehrwertigen Elementen (C und N); daher die geringeren Differenzen bei der Umsetzung zwischen α-Bromfettsäureestern und Na-Alkylaten als zwischen ersteren u. Na-Malonester, Na-Acetessigester u. aromatischen Basen. Daher ferner der schwieriger eintretende Zerfall in A. und ungesättigten Ester, der in Lg.-Lsg. nicht bei den normalen Alkoholen bis zu drei Kohlenstoffatomen, wohl aber bei denen mit längerer Kette und bei allen A. mit zwei Kettenzweigen und beim Trimethylcarbinol, jedoch überhaupt nur in der Kombination mit α-Bromisobutters.- u. α-Bromisovaleriansäureester beobachtet wurde. — Aus den Fraktionstabellen geht hervor, dafs die beschriebene Methode verwendbar ist zur Darst. der *Alkyläther* des *α-Milchsäureesters*, der des *α-Oxybuttersäureesters* mit Methyl, Äthyl, n-Propyl und Isoamyl, der des *α-Oxyisobuttersäureesters* mit Methyl, Äthyl, Propyl und des *α-Oxyisovaleriansäureesters* mit Methyl, Äthyl, Propyl und Isoamyl. — Bei der Vergleichung der Umsetzung der verschiedenen Alkoholate mit ein u. demselben Ester

zeigten die n-Alkohole keine erhebliche Differenz bis auf V. (Oktyl), bei dem die Verkettung erheblich ab- und die Verseifung zunimmt, besonders bei Einw. auf die Estern mit drei Verzweigungen (Isobutter- und Isovalerianester). Von den Alkoholen mit einer Seitenkette ist am ungünstigsten Isopropyl, u. zunehmend günstiger sind Isobutyl u. Isamyl (vgl. die Malonestersynthesen). Trimethylcarbinol ist z. Teil dem Isopropyl analog ungünstig, z. Teil günstiger, wofür die Erklärung fehlt, ebenso wie für die Beständigkeit seines Alkoholates in der Hitze.

Zur Beurteilung des im vorhergehenden erkennbaren Einflusses des „räumlichen Faktors" hat Vf. untersucht, ob der Bau organischer Verbb. unter vergleichbaren Verhältnissen eine Rolle spielt bei der Volumkontraktion oder -ausdehnung infolge der Mischung zweier Substanzen. Nach der dynamischen Hypothese mufsten Rkk. leichter erfolgen, je mehr der Bau der Moleküle eine Annäherung der Atome gestattet. Wenn die Fll. nicht miteinander reagieren, mufs bei entsprechender Annäherungsfähigkeit die Kontraktion am gröfsten sein, während wenn die Komponenten nicht zu einander passen, die Kontraktion geringer werden, und schliefslich Ausdehnung eintreten mufs. Vf. fand diese Anschauungen bestätigt bei D.-Bestimmungen, die er an Gemischen der α-Bromester mit AA. anstellte. Je länger die Kette ist u. je verzweigter, um so gröfser ist die Volumzunahme. Bei Mischungen mit Methylalkohol ist die Kontraktion am gröfsten. Auch wenn die Alkyle in gröfsere Moleküle eingetreten sind, wie bei den substituierten Malonestern, bekommt man durch Mischung mit z. B. α-Brompropionester ähnliche Resultate, wenn auch nicht so grofse Differenzen wie bei den AA. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1953—60. 10/7. [21/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechnikums.) Rassow.

J. Wislicenus, *Über Vinylessigsäure*. Die durch Reduktion von Acetondicarbons., $CO(CH_2 \cdot COOH)_2$, nach v. Pechmann u. Jenisch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3250; C. **92**. I. 13) erhältliche β-Oxyglutars., $HO \cdot CH(CH_2 \cdot COOH)_2$, geht durch Erhitzen mit HBr in *β-Bromglutarsäure*, $Br \cdot CH(CH_2 \cdot COOH)_2$ (F. 137°), über. Erwärmt man die durch NaOH neutral erhaltene wss. Lsg. dieser S., so bildet sich, unter Abspaltung von CO_2 u. HBr, *Vinylessigsäure*, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, deren Ca-Salz, $(C_4H_5O_2)_2Ca + H_2O$, aus wenig W. in Blättchen krystallisiert. — Neben dieser S., mit welcher die von Ssemenoff vor kurzem (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 386; C. **99**. II. 28) auf ähnlichem Wege erhaltene identisch sein dürfte, sind zur Zeit noch drei ungesättigte, einbasische SS. der Formel $C_4H_6O_2$ bekannt: Die Crotons. (I.), die Isocrotons. (II.) und eine von der Äthylenmalons. sich ableitende S.,

I. $H \cdot C \cdot COOH$ ‖ $H \cdot C \cdot CH_3$ II. $H \cdot C \cdot COOH$ ‖ $CH_3 \cdot C \cdot H$ III. $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CH \cdot COOH$

welche Fittig früher als Vinylessigs., Perkin jun. als Trimethylencarbons. (III.) aufgefafst hat. Nach der vorliegenden Darst. der wahren Vinylessigs. scheint die Fittig-Perkin'sche S. in der That die Trimethylencarbons. zu sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2047—48. 24/7. [7/7.] I. Chem. Univ.-Lab. Leipzig.) Stelzner.

H. Simonis, *Neue Darstellungsweise der Mucobrom- und Mucochlorsäure*. Die *Mucobromsäure*, $OHC \cdot CBr : CBr \cdot COOH$, welche letzthin von Bistrzycki u. Simonis (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 534; C. **99**. I. 846) für die Darst. von Pyridazonderivaten verwertet wurde, ist leicht und nahezu quantitativ wie folgt erhältlich: Zu 5 g *Furfurol*, welche, mit 50 ccm W. übergossen, sich in einem langhalsigen Kölbchen befinden, läfst man ziemlich schnell 50 g Brom fliefsen, wobei, unter Entw. von Brom- und HBr-Dämpfen, eine sehr heftige Rk. eintritt; hierauf wird, unter vorsichtigem Eintröpfeln von Brom, die rote klare Lsg. mindestens 15 Min. über freier Flamme gekocht u. dann eingeengt. Die Mucobroms. krystallisiert aus Ä. + Lg. in wasser-

klaren, rhombischen Tafeln des monoklinen Systems, F. 122—123°. — Analog ist die *Mucochlorsäure*, OHC·CCl : CCl·COOH, aus Furfurol, roher Salzs. und Braunstein darstellbar; wasserklare, monokline Prismen aus Ä. + Lg.; F. 127°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 2084—86. 24/7. [13/7.] Organ. Lab. der Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

Elmer P. Kohler, *Die Reaktion zwischen aliphatischen Sulfocyanaten und Metallderivaten des Acetessigesters und analoger Substanzen.* Die Endprodd. der Rk., bei der zunächst die Cyangruppe an das Metall gebunden wird, variieren nach den Löslichkeiten und dem sonstigen Verhalten der entstehenden Verbb. Während bei Natriumderivaten grofse Komplikationen eintreten, sind bei Kupferderivaten die Rkk. ziemlich einfach. Kupferacetessigester giebt mit Äthylsulfocyanat *Kupfercyanacetessigester*, $(C_7H_8O_3N_2)Cu$, dunkelgrüne Tafeln, ferner Kupfermerkaptid C_2H_5SCu, Äthyldisulfid und Acetessigester. Bei der Rk. von Kupferacetessigester und Äthylensulfocyanat entsteht ein *gemischtes Merkaptid und Sulfocyanat des Äthans*, $NCS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SCu$, ein unl. weifser Nd., ferner *Sulfocyanäthyldisulfid*, $NC \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$, ein farbloses Öl, das bei —20° noch nicht erstarrt u. sich bei der Dest. zers. Aus Kupferacetessigester u. Methylensulfocyanat entsteht eine Verb. $CH_2S_2Cu_2$, die vielleicht ein Kupfermethylenmerkaptid ist. Mit Chloräthylsulfocyanat reagiert Kupferacetessigester wie mit Äthylsulfocyanat ohne B. von Kupferchlorür. Natriumacetessigester reagiert bei Ausschlufs von W. mit Äthylsulfocyanat in Ä. unter B. von *Cyanacetessigester*, von welchem 60% der theoretischen Ausbeute erhalten wurden. In analoger Weise giebt Natriumäthylacetessigester mit Äthylsulfocyanat *Cyanäthylacetessigester*, $C_9H_{13}O_3N$, Kp_{25}. 130°. Mit Chloräthylsulfocyanat giebt Natriumacetessigester *Sulfocyanäthylacetessigester*, $C_9H_{13}O_3SN$, farblose Tafeln aus PAe., F. 83°, unl. in W., zl. in PAe., ll. in A., Ä. und Bzl. (Amer. Chem. J. **22.** 67—80. Juli. Bryn Mawr College.) BODLÄNDER.

Orme Masson u. **B. D. Steele**, *Über das blaue Salz der Fehling'schen Lösung und andere Cupritartrate.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 29.) Das blaue Salz giebt Ndd. mit $Ba(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$ und $FeCl_3$. Das Silbersalz hat die Zus. $Ag_6C_{12}Cu_4H_9O_{19} + 9H_2O$ oder $Ag_6C_{12}Cu_4H_7O_{18} + 10H_2O$. (J. Chem. Soc. London **75.** 725—34. Juli. Univ. Melbourne.) POSNER.

Elizabeth Jeffreys, *Über Undekylamin und Pentadekylamin und die Darstellung der höheren Amine der aliphatischen Reihe.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30.** 898; C. **97.** I. 1022.) Dafs an Stelle der Bromamide auch die Chloramide der Fettss. zur Umwandlung in Urethane durch Natriummethylat verwendet werden können, wird am *Palmitinchloramid*, $C_{15}H_{31}CONHCl$, gezeigt. Es wurde aus Palmitinsäureamid in A. durch Behandlung mit unterchloriger S. dargestellt. Es hat F. 70—71°, ist unl. in W., wl. in A. und Lg., ll. in Bzl., Chlf. und Ä. Durch Behandlung mit Natriummethylat wurde es in *Pentadekylcarbaminsäuremethylester*, $C_{15}H_{31}NHCO_2CH_3$, verwandelt; Blättchen, F. 61—62°, wl. in k. Lg. und A., ll. in Ä., Chlf. und Bzl. Ohne Abscheidung des Bromamids wurden die Urethane durch Zusatz von Brom zu einer Lsg. des Amids u. Natriummethylat in Methylalkohol dargestellt. Es wurden auf diesem Wege erhalten der Phenylcarbaminsäuremethylester, der m-Nitrophenylcarbaminsäuremethylester und der Pentadekylcarbaminsäuremethylester, der in einer Ausbeute von 83—94% erhalten wurde. Durch Dest. dieses Urethans mit der dreieinhalbfachen Menge gelöschten Kalkes wurde das *Normalpentadekylamin*, $CH_3(CH_2)_{14}NH_2$, erhalten. Das Destillat wurde in Lg. gel., mit Ätzkali getrocknet und durch erneute Destillation über Natrium gereinigt. Es bildet weifse Blättchen, F. 36,5°, Kp. 298—301°, hat eigentümlichen Geruch, löst sich in allen organischen Lösungsmitteln und bildet mit SS. Verbb., ohne sich in ihnen zu lösen. Es zieht sehr lebhaft Kohlens. u. W. an der Luft an. Das salzsaure Salz, $CH_3(CH_2)_{14}NH_3Cl$, bildet

Blättchen, ist sll. in A., unl. in Ä., Lg. und W. und zers. sich, ohne zu schm., bei 200°. Das Chloroplatinat, $(C_{15}H_{31}NH_3)_2PtCl_6$, ist wl. in A., unl. in W. u. zers. sich bei 205°. Zur Charakterisierung des Pentadekylamins eignet sich die Darst. des *Monopentadekylharnstoffes*, $C_{15}H_{31}NHCONH_2$, weiße Blättchen, F. 109°, ll. in h. A., unl. in Lg.; die Verb. wird sehr leicht durch Eindampfen einer Lsg. des salzsauren Amins in A. mit Kaliumcyanat in W. dargestellt. Durch Behandlung des Pentadekylamins in Äther mit Benzoylchlorid erhält man das *Benzoylpentadekylamin*, $C_{15}H_{31}NHCOC_6H_5$, Nadeln, F. 78°, l. in Ä., A. und Bzl.

Daß das Pentadekylamin ein primäres Amin ist, wurde durch das Verhalten gegen CS_2, Phosgen und Natriumnitrit gezeigt. Schwefelkohlenstoff fällt aus einer äth. Lsg. von Pentadekylamin das *pentadekyldithiocarbaminsaure Pentadekylamin*, F. 99°, welches bei Erhitzung im geschlossenen Rohr auf 100° unter Abspaltung von H_2S in *Dipentadekylthioharnstoff*, $(C_{15}H_{31}NH)_2CS$, F. 88,5°, übergeht. Durch Erhitzen von Pentadekylamin in absolutem A. mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff entsteht Pentadekylsenföl, $C_{15}H_{31}NCS$, welches sehr leicht mit Aminen reagiert. *Phenylpentadekylthioharnstoff*, $C_{15}H_{31}NHCSNHC_6H_5$, wurde aus dem Senföl und Anilin in A. durch kurzes Kochen erhalten, F. 79°. Dieselbe Verb. wurde auch aus Phenylsenföl und Pentadekylamin gewonnen. Da beim Erhitzen von salzsaurem Pentadekylamin in einem Strome von Phosgengas nur wenig Isocyanat entstand, wurde durch Erhitzen des Salzes mit flüssigem Phosgen im geschlossenen Rohr auf 100° das *Pentadekylharnstoffchlorid*, $C_{15}H_{31}NHCOCl$, dargestellt. Die Verb. ist sehr beständig u. verliert nur langsam Chlorwasserstoff. Sie geht durch Erhitzung ihrer Lsg. in Bzl. mit CaO glatt über in *Pentadekylisocyanat*, $C_{15}H_{31}NCO$, F. 8—14°. Dieses giebt mit Anilin *Pentadekylphenylharnstoff*, $C_{15}H_{31}NHCONHC_6H_5$, F. 94°, mit Pentadekylamin *Dipentadekylharnstoff*, $(C_{15}H_{31}NH)_2CO$, der auch durch Behandlung des Thioharnstoffes mit Quecksilberoxyd erhalten wurde; kleine Nadeln, F. 113°, wl. in h. A. Aus dem Isocyanat entsteht beim Kochen mit Äthylalkohol der Pentadekylcarbaminsäureäthylester, $C_{15}H_{31}NHCO_2C_2H_5$, F. 54°. Durch Behandlung des salzsauren Pentadekylamins in A. mit Natriumnitrit in W. wurde *Pentadekylalkohol*, $C_{15}H_{31}OH$, gewonnen, F. 45—46°. Daneben entsteht ein Öl, welches wahrscheinlich den KW-stoff $C_{15}H_{30}$ enthält. Der A. wurde durch Überführung in den *Phenylcarbaminsäurepentadekylester*, $C_6H_5NHCO_2C_{15}H_{31}$, bei Behandlung mit Phenylisocyanat charakterisiert; das Urethan bildet ll. Blättchen, F. 72°.

Stearinsäurechloramid konnte wegen der geringen Löslichkeit des Stearinamids nicht rein dargestellt werden. *Heptadekylcarbaminsäuremethylester*, $C_{17}H_{35}NHCO_2CH_3$, wurde direkt aus dem Amid durch Behandlung mit Brom und Natriummethylat gewonnen, Blättchen, F. 63—64°, Ausbeute 97%. Durch Dest. des Urethans mit gelöschtem Kalk wurde Heptadekylamin dargestellt. Aus Laurinamid wurde durch Behandlung mit Brom u. Natriummethylat direkt der *Undekylcarbaminsäuremethylester*, $C_{11}H_{23}NHCO_2CH_3$, dargestellt. Damit die Ausbeute gut ist, muß man die Gesamtmenge des Natriummethylats auf einmal zu der mit Brom versetzten Lsg. des Amids in Methylalkohol geben. Das Undekylurethan bildet Blättchen, F. 45—47°, wl. in W., ll. in organischen Fll. Setzt man das Natriummethylat nur langsam zu, so erhält man, statt des Urethans den *Undekyllaurylharnstoff*, $C_{11}H_{23}NHCONHCOC_{11}H_{23}$; Blättchen, F. 105°, ll. in h. A., wl. in anderen organischen Fll. Durch Dest. des Undekylcarbaminsäuremethylesters mit Kalk wurde *Normalundekylamin* erhalten; $CH_3(CH_2)_{10}NH_2$, farblose Fl., erstarrt bei 15°, Kp_{749}. 232°, absorbiert an der Luft, W. und Kohlens. Das salzsaure Salz, $C_{11}H_{23}NH_3Cl$, bildet große Tafeln, unl. in Ä. Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{23}NH_3)_2PtCl_6$, ist gelb, ll. in A., unl. in W. Das Undekylamin giebt mit Benzoylchlorid in Ä. *Benzoylundekylamin*, $C_{11}H_{23}NHCOC_6H_5$, Nadeln, F. 60°, ll. in A., Ä. und Bzl., wl. in Lg. Durch Einw. von Natriumnitrit auf das salzsaure Undekylamin in alkoh. Lsg. wurde *Normalundekylalkohol*, $CH_3(CH_2)_{10}OH$,

dargestellt, F. 19°, Kp_{15}. 131°. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat u. Schwefels. wurde Undekylsäure, F. 26°, dargestellt, deren Silbersalz, $C_{11}H_{21}O_2Ag$, analysiert wurde. Mit Phenylisocyanat giebt der A. *Undekylphenylcarbamat*, $C_6H_5NHCO_2C_{11}H_{23}$, F. 62°, Nadeln. Neben dem Undekylalkohol entsteht bei der Einw. von Natriumnitrit auf Undekylamin ein KW-stoff, Kp_{18}. 84°, der *Undekylen*, $CH_3(CH_2)_8CH{=}CH_2$, ist. Er giebt mit Brom *Undekylendibromid*, $C_{11}H_{22}Br_2$, Kp_{18}. 161°.

Wendet man Äthylalkohol und Natriumäthylat für die Darst. der Urethane aus den Säureamiden an, so ist die Ausbeute geringer als bei Benutzung von Methylalkohol, aber gröſser als nach den älteren Methoden. Es wurden auf diesem Wege dargestellt Phenylcarbaminsäureäthylester, F. 52°, m-Nitrophenylcarbaminsäureäthylester und *Pentadekylcarbaminsäureäthylester*, $C_{16}H_{31}NHCO_2C_2H_5$. Letzteres Urethan, hat F. 54° und Kp_{14}. 225°. Es gelang auf keinem Wege, die Harnstoffe direkt aus den Amiden durch Einw. eines Isocyanats in alkoh. Lsg. darzustellen. Es gelang nicht, durch Einw. von Brom u. Natriummethylat auf Zimmtsäureamid u. Salicylsäureamid Urethane darzustellen, weil dabei das Brom substituierend oder addierend einwirkt. (Amer. Chem. J. **22**. 14—44. Juli. Chicago.) Bodländer.

Curtis C. Howard u. **W. Marckwald**, *Über Trimethylenimin.* Versucht man, das *Trimethylen-p-toluolsulfimid*, $CH_2{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3264; C. **99**. I. 346), durch Erhitzen mit Salzs. auf 150° zu spalten, so zerfällt es glatt in Toluol, Schwefels. und *γ-Chlorpropylamin*, $Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (vgl. Lohmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2637; C. **91**. II. 804); analog bildet sich bei Anwendung von Schwefels. *γ-Oxypropylamin*, $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (Gabriel, Weiner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2672; C. **88**. 1331), dessen Pt-Salz, $(C_3H_9ON\cdot HCl)_2PtCl_4$, bei 199° schm., während das in W. u. A. wl. Pikrat, $C_3H_9ON\cdot C_6H_3N_3O_7$, sich bei 222° zers. — Die Darst. des *Trimethylenimins*, $CH_2{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}NH$, aus dem p-Toluolsulfimid gelang schlieſslich durch Behandlung desselben mit Na und sd. Amylalkohol. Die Base ist ein stark ammoniakalisch riechendes Öl, das an der Luft raucht und mit W. in jedem Verhältnis mischbar ist, $D^{20}{}_4$. 0,8436; Kp_{748}. 63°. — Lsgg. dieser Base, bezw. ein nicht völlig reines Prod. haben Gabriel und Weiner (l. c.), sowie Ladenburg u. Sieber (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2727; C. **90**. II. 702) bereits unter den Händen gehabt. — Au-Salz, $C_3H_7N\cdot HAuCl_4$, F. 192°. — Das Trimethylenimin ist gegen SS. sehr empfindlich; schon beim Eindampfen der neutralen Lsg. seines Chlorhydrates verändert es sich, denn beim Übergieſsen des Rückstandes mit Kali scheidet sich ein Basengemisch ab, welches neben Trimethylenimin eine bei ca. 160° sd. *Base*, $C_6H_{14}N_2$, enthält, die mit dem isomeren Bistrimethylendiimin (s. das zweitfolgende Referat) nicht identisch ist. — *as. Trimethylenharnstoff*, $NH_2\cdot CO\cdot NC_3H_6$, aus dem Trimethylenimin und Cyans. in W.; Tafeln, F. 207°; ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. — *Trimethylenthiocarbaminsaures Trimethylenimin*, $C_3H_7N\cdot HS\cdot CS\cdot NC_3H_6$, aus der Base und CS_2 in Ä.; Krystalle; F. 89°; ll. in A., wl. in Bzl., unl. in Ä. — *Trimethylenphenylthioharnstoff*, $C_3H_6N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$, mittels Phenylsenföl erhalten; Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 110°; ll. in A., Bzl.; wl. in Lg. — *Benzolsulfotrimethylenimin*, $C_3H_6N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. bildet sich beim Schütteln der wss. Lsg. der Base mit Benzolsulfochlorid und Alkali, F. 68°; wl. in k. W., Lg.; ll. in A., Bzl. — *Nitrosotrimethylenimin*, $C_3H_6N\cdot NO$, wurde in sd. essigsaurer Lsg. dargestellt; gelbliches Öl, Kp. 196—197°; mit W. in jedem Verhältnis mischbar. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2031—35. 24/7. [15/5.*] II. Chem. Institut. Berlin.)

Stelzner.

Curtis C. Howard und **W. Marckwald**, *Zur Konstitution des Vinylamins.* Die durch Abspaltung von HBr aus dem Bromäthylamin, $CH_2Br\cdot CH_2\cdot NH_2$, ent-

stehende Base C_2H_5N wurde von Gabriel u. Stelzner (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2929; C. **96**. I. 95) für *Vinylamin*, $CH_2:CH\cdot NH_2$, angesehen, da sie in ganz prägnanter Weise das Verhalten einer ungesättigten Verb. zeigt. Durch die Darst. der alkaliunl. Benzolsulfos.- und p-Toluolsulfosäurederivate der Base weisen die Vff. jetzt jedoch nach, dafs dieselbe sekundär, also *Dimethylenimin*, $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!>NH$, ist. Mit dieser neuen Auffassung steht die Ähnlichkeit, welche die Verb. mit dem ebenfalls als sekundär erkannten Trimethylenimin (vergl. vorstehendes Ref.) zeigt, im Einklang; die Additionsrkk. des „Vinylamins" wären dann durch die starke Spannung und dadurch bedingte leichte Aufspaltbarkeit des Dimethyleniminringes zu erklären. Diese Spannungsverhältnisse in 3-, 4-, 5- und 6-gliederigen Ringen geben sich auch in den Kpp. der in der folgenden Tabelle vereinigten Körper zu erkennen, wobei besonders der geringe Unterschied in der Siedetemperatur der beiden ersten Glieder in den homologen Reihen bemerkenswert erscheint:

	Kp.	Diff.		Kp.	Diff.
Dimethylenimin . . .	55—56°	7,5°	Trimethylencarbons. .	182—184°	8°
Trimethylenimin . .	63°	25°	Tetramethylencarbons. .	191°	23,5°
Pyrrolidin	87,5—88,5°	18°	Pentamethylencarbons.	214—215°	18,5°
Piperidin	105—107°		Hexamethylencarbons. .	232—233°	

Benzolsulfodimethylenimid, $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N\!<\!\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}$, Öl. — *p-Toluolsulfodimethylenimid*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NC_2H_4$, Krystalle aus Lg., F. 52°; ll. in A.; kl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2036—38. 24/7. [15/5.*] II. Chem. Inst. der Univ. Berlin.)

Stelzner.

Curtis C. Howard und **W. Marckwald**, *Über das Bistrimethylendiimin.* Bei der Einw. von Trimethylenbromid und Alkali auf p-Toluolsulfamid entsteht das *Bistrimethylendi-p-toluolsulfimid* (I.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3264; C. **99**. I. 346) nur als Nebenprod.; auch das Dinatriumsalz des *Di-p-toluolsulfotrimethylendiamids*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (aus Trimethylendiamin u. p-Toluolsulfochlorid in Ggw. von Alkali; F. 148°; ll. in h. A., Bzl.) ergab beim Kochen mit Trimethylenbromid in A. nur geringe Mengen der gesuchten Substanz. Durch Erhitzen des Sulfimids mit 25°/₀ig. Salzs. auf 180° wurde *Bistrimethylendiimin* (II.) gewonnen; Krystallm.; F. 14—15°; Kp. 186—188°; riecht schwach ammoniakalisch. —

$$\text{I.}\quad CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3.$$

Pt-Salz, $C_6H_{14}N_2\cdot H_2PtCl_6$. F. 259° unter Zers.; zl. in k. W.; wl. in A. — Au-Salz, $C_6H_{14}N_2\cdot 2HAuCl_4$; zers. sich bei 216°; wl. in W. — Pikrat, $C_6H_{14}N_2\cdot 2C_6H_3N_3O_7\cdot$ Nadeln; F. 226° unter Zers.; swl. in W. — Dibenzoylverb., $C_{20}H_{22}N_2O_2$. Krystalle; F. 184°; unl. in W.; ll. in h. A., Bzl. — Das erste Ringhomologe des Piperidins,

$$\text{II.}\quad HN\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!NH \qquad \text{III.}\quad NH\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}\!>\!NH$$

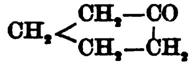
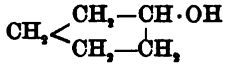
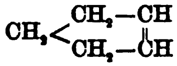
das *Trimethylenäthylendiamin*, (III.; vgl. Bleier, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1825; C. **99**. II. 195) stellte **W. Esch** wie folgt dar: Aus p-Toluolsulfochlorid u. Äthylendiamin oder aus p-Toluolsulfamid und Äthylenbromid wurde zunächst das *Äthylen-*

$$\text{IV.}\quad CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}\!>\!N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$$

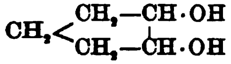
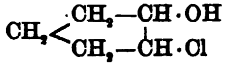
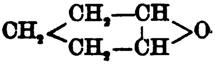
di-p-toluolsulfamid, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, synthetisiert; Krystalle aus Eg.; F. 159,5—160,5°; ll. in h. A., Bzl., Eg. — Durch Kochen des

Dikaliumsalzes mit Trimethylenbromid in A. wurde die Verb. in *Trimethylenäthylen-di-p-toluolsulfimid*, (IV.) umgewandelt; Krystalle aus A.; F. 150—151°; ll. in h. A., Eg.; gab beim Erhitzen mit Salzs. auf 165° oder mit Schwefelsäurechlorhydrin auf 150° das Trimethylenäthylendiimin (III.) vom F. 42° und dem Kp_{764}. 167°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2038—42. 24/7. [11/7.] II. Chem. Institut der Univ. Berlin.)
STELZNER.

Wilhelm Meiser, *Neue Derivate des Cyklopentans und des Dipentamethenyls.* Die Fortsetzung der Arbeit von J. WISLICENUS (LIEBIG's Ann. **275**. 309; C. **93**. II. 321) über das aus den Holzölen isolierbare *Cyklopentanon* oder *Ketopenten* (I.) hat Folgendes ergeben. Zur Charakterisierung des *Cyklopentanols* (II.) eignet sich das mittels Phenylisocyanat leicht erhältliche *Phenylurethan*, $C_5H_9 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Nadeln (aus A.) vom F. 132,5°. — Läßt man auf *Bromcyklopenten*, C_5H_9Br, alkoh. KOH einwirken, so bildet sich als Hauptprod. das *Cyklopenten* oder *Pentamethenylen* (III.) vom Kp. 45—46°; im Nachlauf finden sich geringe Mengen *Pentamethenyläthyläther*,

I.  II.  III. 

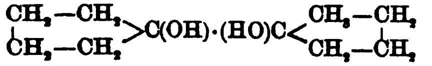
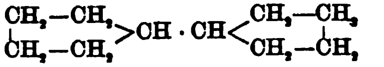
$C_5H_9 \cdot O \cdot C_2H_5$, einer ätherartig riechenden Fl. vom Kp. 126—127°. — Das *Cyklopentandiol* oder *Cyklopentenglykol* (IV.) entsteht zu etwa 40% der Theorie durch Kochen des Dibromcyklopentans, $C_5H_8Br_2$, mit Kaliumcarbonatlsg.; sehr hygroskopische, süfs schmeckende M.; F. 48—49,5°; Kp_{19}. 126,5—127,5°; Kp_{760}. 225—227° unter geringer Zers.; sll. in W., A., weniger in Ä. — *Diacetat*, $C_5H_8(O \cdot COCH_3)_2$. Ziemlich dicke Fl. von schwachem Estergeruch; Kp. 224—226°. — *Diurethan*, $C_5H_8CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. Mkr. Nadeln aus viel Bzl.; F. 211—212°; wl. — Das *2-Chlorcyklopentanol-1* (V.) kann man durch Einleiten von HCl in das auf 170—190° erhitzte Glykol oder

IV.  V.  VI. 

einfacher durch Anlagerung von HClO an das Cyklopenten darstellen; eigentümlich riechendes, ziemlich dickes Öl; $Kp_{15,5}$. 81—82°; völlig lichtbeständig. — *Phenylurethan*, $C_5H_8Cl \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadeln aus Methylalkohol oder $CHCl_3$ + PAe.; F. 107—108°; sll., aufser in Lg. — Beim Erhitzen des Chlorhydrins mit möglichst konzentriertem KOH destilliert mit dem W. ein Öl ab, das sich als *Cyklopentenoxyd* (VI.) erwies; dünnes, unangenehm riechendes Öl; nicht mischbar mit W. u. leichter als dieses; giebt, wie Äthylenoxyd, mit $MgCl_2$-Lsg. einen weifsen Nd.; spaltet sich mit Salzs. selbst bei —18° leicht zum Chlorhydrin V. auf.

Derivate des Dipentamethenyls. Reduziert man das Ketopenten (I.) zum Pentamethenylalkohol (II.) und destilliert, so geht unter 17 mm Druck zwischen 130—160° das *Ketopentenpinakon* (VII.) über, u. aus dem schwarzen, harzigen Rückstand läfst sich mittels A. das *Ketopentenpinakonanhydrid*, $C_{10}H_{16}O_2$ (glänzend weifse, büschelförmig gruppierte Nadeln aus Bzl.; F. 161,3—162,3°) isolieren. — Das Pinakon krystallisert aus Bzl. + PAe. in glänzenden, kleinen Pyramiden, F. 106,5—108°; ll. aufser in Lg. — Der dem Pinakon zu Grunde liegende KW-stoff, das *Dipentamethenyl*

VII. VIII.

(VIII.) war aus Bromcyklopentan und Na in Ä. erhältlich; dünnflüssiges, angenehm riechendes Öl; Kp. 189—191°. — Obwohl dies nach der BAEYER'schen Spannungstheorie, wegen des hierbei notwendigen Überganges eines rein carbocyklischen Fünf-

ringes in einen ebensolchen Sechsring, kaum zu erwarten war, ließs sich das Pinakon VII. doch durch Erwärmen mit verd. Schwefels. in das zugehörige *Pinakolin* $C_{10}H_{16}O$ (IX.) überführen; gelbliches, ziemlich dickes Öl von intensivem Pfefferminzgeruch; $Kp_{19,5}$. 105—108°; Kp_{760}. 225—227° unter geringer Zers.; unl. in W.; ll. in A., Ä.;

IX.

$$\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CO-CH_2\end{matrix}>CH_2$$

X.

$$\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2 \quad\quad\quad CH_2\\ COOH \quad HOOC\end{matrix}>CH_2$$

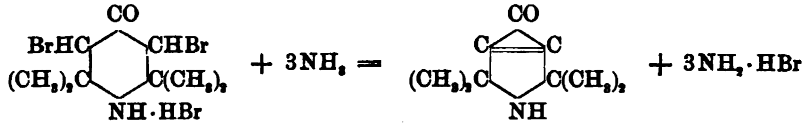
flüchtig mit Wasserdampf; entfärbt $KMnO_4$ und Brom, letzteres unter Entw. von HBr. — *Oxim*, $C_{10}H_{16}$:N·OH; aus wss.-alkoh. Lsg. mit quantitativer Ausbeute erhältlich; sechsseitige, schimmernde Blättchen und Prismen aus verd. w. A., die unscharf bei 55—60° schm. und demzufolge vielleicht ein Gemisch von Stereoisomeren sind. — Die angenommene Formel IX. des Pinakolins ließs sich dadurch erweisen, dafs dasselbe bei der Oxydation mit h. Salpeters., neben geringen Mengen CO_2 und Bernsteins., HOOC·CH_2·CH_2·COOH, eine zweibasische S. von gleicher Kohlenstoffzahl, nämlich die *Cyklopenten-1-buttersäure-1-carbonsäure* (X.) lieferte, welche ölig blieb, jedoch in Form ihres unlösl. Ag-Salzes $C_{10}H_{14}O_4Ag_2$ analysiert wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2049—57. 24/7. [10/7.] I. Chem. Univ.-Lab. Leipzig.) STELZNER.

R. Marquis, *Über das Benzoylfurfuran. Benzoylfurfuran*, C_4H_3O·CO·C_6H_5, erhalten durch Einw. von Brenzschleimsäurechlorid auf Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$, farblose, ziemlich zähflüssige Fl., die bis —15° nicht fest wird, Geruch schwach, angenehm, bräunt sich stark, selbst im Dunkeln, Kp_{45}. 185°, Kp_{46}. 186°, Kp_{19}. 164°, D^{19}. 1,183, wird durch $KMnO_4$ zu Benzoës. u. einer bisher nicht weiter untersuchten S. vom F. 52° oxydiert. *Benzoylfurfuranoxim*, feine, gelbe Nadeln, F. 132°, zers. sich etwas oberhalb dieser Temperatur, sll. in den organischen Lösungsmitteln. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid entstehen zwei *Acetylderivate des Oxims*, F. 68° und F. 109°. — *Phenylfurfurylamin*, C_4H_3O·CH(NH_2)·C_6H_5, durch Reduktion des Benzoylfurfuranoxims mittels Na in alkoh. Lsg., farblose Fl. von sehr schwachem Geruch, bräunt sich selbst im Dunkeln ein wenig, Kp_{43-44}. 167—168°, Kp_{17}. 144 bis 145°, verliert im Laufe einiger Wochen von selbst NH_3. Chlorhydrat, kleine, sll. Prismen. Chloroplatinat, [C_6H_5(CH·NH_2)·C_4H_3O·HCl]$_2$$PtCl_4$·2$H_2O$, kleine, goldgelbe Blättchen, ll. in h., wl. in k. W., zers. sich bei 100°. *Acetylderivat*, Krystalle aus sd. verd. A., F. 127°. — Vf. will versuchen, durch molekulare Umlagerung des Benzoylfurfuranoxims zum Benzoylfurfuranamin und von diesem zum Furfuranamin zu gelangen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 111—13. [10/7.*].) DÜSTERBEHN.

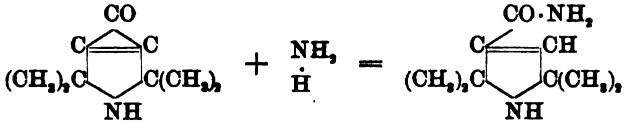
C. F. Cross, E. J. Bevan und **Thv. Heiberg**, *Oxydation von Furfural durch Wasserstoffsuperoxyd.* (J. Chem. Soc. London **75**. 747—53. — C. **99**. II. 37.) POSNER.

Hermann Pauly und **Joseph Rossbach**, *Über die Bildung von Pyrrolin- und Pyrrolidinderivaten aus Triacetonamin.* Bei der Einw. von Brom auf Triacetonamin erhielt PAULY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 668; C. **98**. I. 1126) ein Dibromtriacetonamin, aus welchem durch Umsetzung mit NH_3 eine „*Iminotriacetonamin*" genannte Verb. der Zus. $C_9H_{16}NO_2$ hervorging. Während für das Dibromprod. jetzt die symmetrische Formel I. die wahrscheinlichere geworden ist, besitzt die Base $C_9H_{16}NO_2$ keine der l. c. in Erwägung gezogenen Formeln, sondern ließs sich als ein α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid erkennen. Hierfür sprechen folgende Gründe: Die CO-Gruppe des Körpers reagiert weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin und lagert auch keine Blaus. an, was cyklische Acetonbasen sonst mit Leichtigkeit thun. Von den beiden Stickstoffatomen ist nur das eine salzbildend; durch Darst. eines Monoacetyl- und eines Mononitrosoderivates ließs sich eine NH-Gruppe nach-

weisen. Diese Gruppe ist die schon im Triacetonamin vorhandene, denn bei der Methylierung geht die Verb. $C_9H_{16}N_2O$ in eine tertiäre Base $C_{10}H_{18}N_2O$ über, welche isomer ist mit der aus Dibromtriacetonamin und Methylamin erhältlichen Substanz der gleichen Zus. Das zweite Stickstoffatom der Base $C_9H_{16}N_2O$ ist nicht salzbildend, reagiert auch nicht mit Essigsäureanhydrid, salpetriger Säure oder Jodmethyl, enthält aber durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff. Durch Kochen mit wss. Alkalien oder Erhitzen mit konz. Salzs. wird NH_3 abgespalten unter B. einer S. $C_9H_{15}NO_2$, deren Ester mit Ammoniak die Base $C_9H_{16}N_2O$ zurückliefern. Hierdurch ist erwiesen, dafs die Base $C_9H_{16}N_2O$ ein Säureamid $C_8H_{14}N \cdot CONH_2$ ist. Da dieses Amid ferner $KMnO_4$ in schwefels. Lsg. reduziert und bei der Reduktion mit Na-Amalgam ein gesättigtes Amid $C_8H_{16}N \cdot CONH_2$ (s. u.) ergiebt, so kann man seine Entstehung und Konstitution durch folgendes Schema erläutern:

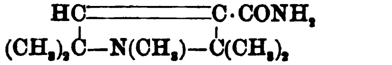
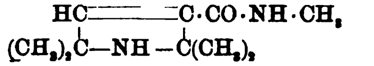


(I.) Dibromtriacetonaminbromhydrat Hypothet. Zwischenprod.



(II.) α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid (= Base $C_9H_{16}N_2O$).

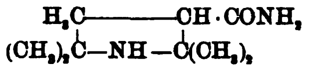
Experimenteller Teil. *α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäureamid* (II.) ist monomolekular; durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid ergiebt es die *Acetylverbindung* $C_8H_{13}N(COCH_3) \cdot CONH_2$, Krystallwarzen (aus Eg. + Ä.) vom F. 256 bis 256,5°. — *Nitrosoderivat*, $C_8H_{13}N(NO) \cdot CONH_2$. Nädelchen aus Aceton; F. 201°. — *Perbromid des Bromhydrats*, $C_9H_{16}N_2O \cdot HBr \cdot Br_2$. Gelbrote Blätter und Schuppen aus Eg.; F. 201°; relativ beständig; giebt bei 120° das addierte Brom ab, ohne hierbei eine Umlagerung zu einem Dibromtetramethylpyrrolidinderivat zu erleiden, wie sie Samtleben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 667; C. **99**. I. 992) beim Triacetoninbromhydratperbromid beobachtet hat. — Durch 14-tägige Einw. von CH_3J auf das in Methylalkohol gel. Amid II. bildet sich (als Jodhydrat) *N-Methyl-α-tetramethylpyrrolincarbonsäureamid* (III.). Das Salz krystallisiert aus Methylalkohol + Essigester in Nädelchen, die bei 221—222° schm. und in W. oder A. sll. sind. Die freie Base $C_{10}H_{18}N_2O$ scheidet sich aus 5 Tln. Lg. in rautenförmigen Täfelchen vom F. 104° ab, die in W., A., Ä., Aceton, h. Bzl. sll. sind; kocht man die Lg.-Lsg. mit Stangenkali, so scheidet sich das K-Salz als weifses Pulver aus, das von W. zerlegt wird. Die Salze mit Mineralss., sowie das Au- und Pt-Doppelsalz sind in W. sll. —

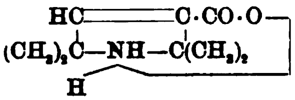
III.  IV. 

Das isomere *α-Tetramethylpyrrolincarbonsäuremethylamid* (IV.) ist leicht durch Auflösen von Dibromtriacetonamin in 28%ig. wss. Methylamin erhältlich; seidenglänzende filzige Nadeln (aus Ä.) vom F. 66—67°; die durch Destillieren im Vakuum völlig wasserfrei gemachte Substanz schmilzt bei 78°; ll., aufser in Lg. — Au-Salz, $C_{10}H_{18}N_2O \cdot HAuCl_4$, krystallwasserhaltige, zu Büscheln vereinigte Prismen aus W.,

die, über Schwefels. wasserfrei geworden, bei 190° schm. — *α-Tetramethylpyrrolidin-β-carbonsäureamid* (V.) entsteht aus II. durch Reduktion mit Na-Amalgam + W.; hält sehr energisch W. zurück; F. 129—130°; Kp_{18}. 157—159,5°; zwl. in k. W., Bzl., Toluol, Ä., ll. in A., Aceton. — Das Chlorhydrat l. sich recht leicht in W., schwerer in A. — Bromhydrat, $C_9H_{18}N_2O \cdot HBr$. Glänzende, prismatische Kryställchen; F. 256°. — Pikrat, gelbe, glänzende Prismen aus W.; F. 189°. — Au-Salz, $C_9H_{18}N_2O \cdot HAuCl_4$, zentimeterlange, goldgelbe, flache Nadeln und Spieſse; F. 210°; l. in 2 Tln. sd. W. — Pt-Salz $(C_9H_{18}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orange, rautenförmige Täfelchen; zll. in W.; spaltet beim Kochen dieser Lsg. leicht Platinsalmiak ab. — Nitrosoprodukt, $C_8H_{15}N(NO) \cdot CONH_2$. Nadeln aus W.; F. 229°. — Bei der Einw. von Brom und Kali auf das Amid V. entsteht das *β-Amino-α-tetramethylpyrrolidin*, $C_8H_{16}N \cdot NH_2$, als stark basische Fl. vom Kp. 174°. — Die Methylierung führt zum *N-Methyl-α-tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid*, $C_8H_{15}N(CH_3) \cdot CONH_2$. Nadeln aus Bzl.; F. 142—144°; Kp_{11}. 165—167°; sll. in W., A., weniger in Bzl., Aceton, Ä., Lg.; wird erst oberhalb 150° völlig wasserfrei; entfärbt saure $KMnO_4$-Lsg. nicht; ist gegen N_2O_3 beständig. — Jodhydrat, $C_{10}H_{20}N_2O \cdot HJ$. Abgestumpfte, glänzende Prismen aus 80%ig. A.; F. oberhalb 250°; ll. in W., schwerer in Holzgeist, A. — Pikrat, $C_{10}H_{20}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$. Haarfeine Nädelchen; F. 160°. — Au-Salz. Quadratische Täfelchen aus W.; F. 172°. — Pt-Salz. Braune, mkr. Stäbchen; F. 227°; scheidet, wie auch das Au-Salz, leicht Metall ab.

Durch dreistündiges Erhitzen des Amids $C_9H_{18}N_2O$ mit konz. Salzs. auf 130° wurde salzs. α-Tetramethylpyrrolin-β-carbons., $C_9H_{15}NO_2 \cdot HCl + 2H_2O$, erhalten; dicke, sechsseitige Täfelchen aus W. — Au-Salz, $C_9H_{15}NO_2 \cdot HAuCl_4 + H_2O$. Aneinander gelagerte, goldgelbe Nadeln, die gegen 150° sintern u. bei ca. 180° zu einer roten Fl. schm. — Durch wiederholtes Eindampfen der wss. Lsg. des Chlorhydrats

V. 

VI. 

mit Bleioxyd wurde die *α-Tetramethylpyrrolin-β-carbonsäure* (VI.) erhalten; glänzendes Pulver vom F. 300° oder dicke, monokline Säulen, bezw. sechsseitige Tafeln mit 2 Mol. H_2O aus W., die an der Luft allmählich verwittern; die Lsgg. schimmeln leicht; entfärbt saure $KMnO_4$-Lsg. — *Methylester*, $C_{10}H_{17}NO_2$. Fl. von schwachem, doch betäubendem Geruch; Kp_{740}. 201° (F. i. D.); unl. in W. — *Äthylester*, $C_{11}H_{19}NO_2$. Öl; Kp_{740}. 212°. — Durch 36-stündiges Erhitzen mit bei 0° mit trockenem NH_3 gesättigtem Methylalkohol auf 180—200° gaben die Ester das Amid $C_9H_{16}N_2O$ zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2000—14. 24/7. [8/7.] Prof. Nietzki's Lab. für organ. Chemie. Basel.) Stelzner.

J. N. **Collie** und **Thomas Tickle**, *Die Salze des Dimethylpyrons und die Vierwertigkeit des Sauerstoffs*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 185.) Chlorhydrat, $C_7H_8O_2HCl + 2H_2O$. Durch Verdunsten der salzsauren Lsg. des Dimethylpyrons. — Bromhydrat, $C_7H_8O_2HBr$. Dünne, durchsichtige Platten. — Jodhydrat, $C_7H_8O_2HJ$. Lange Nadeln. — Chloroplatinat, $(C_7H_8O_2)_2H_2PtCl_6$. — Nitrat, $C_7H_8O_2HNO_3$. Rhombische Platten. — Oxalat, $(C_7H_8O_2)_2H_2C_2O_4$. Krystalle aus W. F. 121—122°. Es scheint auch ein unbeständiges Salz, $C_7H_8O_2 \cdot H_2C_2H_4$, zu existieren. Tartrat, $C_7H_8O_2 \cdot C_4H_6O_6$. Strahlig angeordnete Nadeln. Beim Umkrystallisieren aus W. scheint ein Salz $(C_7H_8O_2)_2C_4H_6O_6$ zu entstehen. — Chloracetat, $C_7H_8O_2 \cdot C_2H_3ClO_2$, Nadeln. — Pikrat, $C_7H_8O_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Krystalle, F. 101—102°. Vom Chlorhydrat und Oxalat wurde die Leitfähigkeit bestimmt. (J. Chem. Soc. London **75**. 710—17. Juli. Research. Lab. of Pharm. Soc. of Great Britain.) Posner.

C. Loring Jackson u. **F. H. Gazzolo**, *Über gewisse Derivate des asymmetrischen Trichlorbenzols.* Da im Tribromjodbenzol durch Natriumäthylat leicht das Jod durch Wasserstoff ersetzt wird, erscheint es möglich, daſs im Trichlorjodbenzol wegen der lockernden Wirkung der drei Chloratome der Ersatz des Jods noch leichter erfolgen würde. Indessen zeigte sich kein wesentlicher Unterschied in dem Verhalten des Trichlorjodbenzols u. des Tribromjodbenzols. *Trichlorjodbenzol*, $C_6H_2Cl_3J$, wurde aus symmetr. Trichloranilin durch Behandlung mit Natriumnitrit u. verd. Schwefels. und darauf mit HJ dargesellt. Lange Nadeln, F. 55°, sublimiert leicht, unl. in W., l. in A., ll. in Ä. Mit Natriumäthylat giebt die Verb. leicht symmetr. Trichlorbzl., F. 64°; von Anilin wird es auch bei dessen Kp. nicht angegriffen, ebensowenig von wss. Natronlauge und von Natriummalonsäureester. Durch Salpeterschwefels. wird Trichlorjodbenzol in Trichlordinitrobenzol, $Cl_3^{1,3,5}\cdot(NO_2)_2^{2,4}$, verwandelt. Das auf analogem Wege dargestellte *Trichlorbrombenzol*, $C_6H_2Cl_3Br$, bildet lange Nadeln, F. 64—65°, sublimiert leicht, ist zl. in k., ll. in h. A. Es ist nicht reaktionsfähiger als Trichlorjodbenzol. Mit Salpeters., D. 1,52, und Schwefels. giebt es *Trichlorbromdinitrobenzol*, $C_6Cl_3Br(NO_2)_2Cl_3^{1,3,5}\cdot Br^2\cdot(NO_2)_2^{4,6}$, dicke, rhombische Tafeln von schwach gelber Farbe, F. 175°, unl. in W. und Lg., wl. in A., ll. in Chlf. Bei der Einw. von Anilin werden die drei Chloratome ersetzt, u. es entsteht *Bromdinitrotrianilidobenzol*, $C_6Br(NO_2)_2(C_6H_5NH)_3$, F. 175—176°. Mit Natriumäthylat reagiert Trichlorbromdinitrobenzol in der Kälte unter B. von *Bromdinitroresorcindiäthyläther*, $C_6HBr(C_2H_5O)_2(NO_2)_2$, Nadeln, F. 81—82°, wl. in k. A., leichter l. in h. A., wl. in Lg., zll. in Bzl. Es liegt hier der erste Fall des Ersatzes von Chlor durch Wasserstoff bei Einw. von Natriumäthylat vor. (Amer. Chem. J. **22**. 50—60. Juli. Harvard College.) BODLÄNDER.

Angelo Angeli u. **Francesco Angelico**, *Über einige aromatische Nitroderivate.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. 398; C. **99**. I. 1287.) Im Anschluſs an frühere Unterss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1884; C. **96**. II. 484) haben Vff. die Einw. von Hydroxylamin auf aromatische Nitrokörper studiert und gefunden, daſs dieselbe bedingt wird nicht nur von der Natur der verschiedenen Substitutionsgruppen, sondern auch von dem Charakter des aromatischen Kernes, an den die NO_2-Gruppe gebunden ist. So liefern *Nitrobenzol* und *p-Nitrotoluol* mit Hydroxylamin bei Ggw. von Natriumäthylat die Natriumsalze der Verbb. $C_6H_5\cdot N_2O_2H$, resp. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_2O_2H$, wahre *Nitrosohydroxylamine*, *p-Nitronaphtalin* dagegen unter denselben Bedingungen einen Körper von der Zus. $C_{10}H_8N_2O_2$, prächtige, gelbe Nadeln, F. 195°, die bei der Behandlung mit Alkalien 1,4-Nitronaphtol ergaben u. sich als *1,4-Nitronaphtylamin* erwiesen. Die B. des 1,4-Nitronaphtylamins erklärt sich nach folgendem Schema:

$$C_{10}H_7NO_2 + NH_2OH = C_{10}H_6\cdot NO_2\cdot NH_2 + H_2O.$$

In erster Phase entsteht wahrscheinlich das *Nitroso-α-naphtylhydroxylamin*, aus dem analog der bekannten, von BECKMANN bei Ketoximen beobachteten Umlagerung das isomere 1,4-Nitronaphtylamin hervorgeht:

$$\text{Ketone: } >CO \longrightarrow >C{=}NOH \longrightarrow -CO-NH-,$$
$$\text{Nitroverbb.: } -NO_2 \longrightarrow -NO\cdot NOH \longrightarrow -NO_2NH_2-.$$

Vff. haben gleichzeitig noch folgende Beobachtung gemacht: Nach den bisherigen Erfahrungen bleiben bei der Einw. von HNO_3, resp. HNO_2 auf aromatische Nitrokörper mit aliphatischen Seitenketten diese unverändert. Dagegen fanden Vff., daſs *p-Nitrotoluol*, $C_6H_4\cdot CH_3\cdot NO_2$, bei Ggw. von Natriumäthylat mit Amylnitrit eine Verb. $C_7H_6N_2O_3$, F. 133°, l. in Alkalien, lieferte, die bei der Behandlung mit verd. Mineralss. p-Nitrobenzaldehyd, mit Chroms. p-Nitrobenzoës. ergab. Sie ist daher als das *Oxim des p-Nitrobenzaldehyds*, $C_6H_4\cdot NO_2\cdot CH:NOH$, zu betrachten. Offenbar

verleiht die NO_2-Gruppe den H-Atomen der Methylgruppe eine gröfsere Beweglichkeit und Reaktionsfähigkeit, und ziehen Vff. zum Vergleich das von V. MEYER u. a. studierte Verhalten aliphatischer Nitrokörper gegen HNO_3 heran. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 8. II. 28—32. 2/7. Pharmazeut. Lab. Univ. Palermo.) ROTH.

S. B. Schryver, *Die Darstellung saurer Phenolsalze zweibasischer Säuren.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 92.) Bei der Einw. der Natriumsalze substituierter Phenole auf Anhydride zweibasischer SS. zeigt sich, dafs m-Nitrophenol, nicht aber o- und p-Phenol reagieren. Auch di-o-bromsubstituierte Phenole bleiben ohne Einw. Die Lsg. der sauren Guajakolcamphorate in der berechneten Menge Natronlauge und A. giebt Ndd. mit $AgNO_3$, $HgCl_2$, $FeCl_3$, $CuSO_4$, $ZnCl_2$ u. $Bi(NO_3)_3$. (J. Chem. Soc. London **75**. 661—69. Juli. The Welcom. Chem. Research. Labor.) POSNER.

A. Haller und **H. Umbgrove**, *Über die Tetrachlordialkylbenzoylbenzoësäuren und die Tetrachlordialkylbenzylbenzoësäuren* (vgl. hierzu C. r. d. l'Acad. des sciences **119**. 139. 205; **126**. 1248. 1544; C. **94**. II. 368. 429; **98**. I. 1295; II. 210). *Dimethylamidobenzoyltetrachlorbenzoësäure*, $C_6Cl_4<{COC_6H_4N(CH_3)_2 \atop COOH}$, entsteht durch Einw. von 40 g Tetrachlorphtalsäureanhydrid auf eine Mischung von 100 g $AlCl_3$ und 100 g Dimethylanilin, gel. in 300 g CS_2. Gelbe Schuppen, F. 211°, fast unl. in k. W., zl. in A. und Ä., wl. in Methylalkohol; läfst sich durch eine Salpeter-Schwefelsäuremischung nicht nitrieren. — *Acetylderivat der Dimethylamidobenzoyltetrachlorbenzoësäure*, $C_6Cl_4<{COC_6H_4N(CH_3)_2 \atop COOCOCH_3}$. Um eine Kondensation der Dimethylamidobenzoyltetrachlorbenzoës. mit Dimethyl-, bezw. Diäthylanilin zum Dialkylanilintetrachlorphtaleïn herbeizuführen, wurde ein Gemisch der S. und Base mit Essigsäureanhydrid erhitzt und hierbei an Stelle des erwarteten Phtaleïns das Acetylderivat erhalten. Kleine, farblose Schuppen, F. 196°, wl. in A., l. in Bzl. — Der *Dimethylamidobenzoyltetrachlorbenzoësäuremethylester*, $C_6Cl_4<{COC_6H_4N(CH_3)_2 \atop COOCH_3}$, liefs sich nicht auf dem gewöhnlichen Wege erhalten, er entstand jedoch bei der Einw. der theoretischen Menge Na-Methylat auf das Acetylderivat:

$$C_6Cl_4<{COC_6H_4N(CH_3)_2 \atop COOCOCH_3} + CH_3ONa = C_6Cl_4<{COC_6H_4N(CH_3)_2 \atop COOCH_3} + CH_3COONa.$$

Gelbe Krystalle, F. 167°. Der korrespondierende *Äthylester* besteht aus kleinen, gelben, zu Warzen vereinigten Nadeln, F. 163°. — *Dimethylamidobenzyltetrachlorbenzoësäure*, $C_6Cl_4<{CH_2C_6H_4N(CH_3)_2 \atop COOH}$, erhalten durch Reduktion der Benzoylverb. mittels Zinkstaub und HCl. Feine, weifse Nadeln aus Methylalkohol, F. 215°, sll. in A., weniger in sd. W. und Ä. — Die *Diäthylamidobenzoyltetrachlorbenzoësäure*, $C_6Cl_4<{COC_6H_4N(C_2H_5)_2 \atop COOH}$, gelbe Krystalle, F. 222°, fast unl. in W., sll. in A., weniger in Methylalkohol u. Bzl., deren *Acetylderivat*, farblose Schuppen, F. 175°, l. in Bzl., *Methylester*, gelbe Krystalle, F. 160°, und *Äthylester*, gelbe Krystalle, F. 135°, entsprechen bezüglich Darst. und Eigenschaften den Dimethylverbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 90—92 [10/7.*].) DÜSTERBEHN.

C. Graebe und **J. Buenzod**, *Über Anilinsalze der Phtalsäuren. Phtalsäure*, $C_6H_4(COOH)_2^{1,2}$, vereinigt sich nur mit 1 Mol. Anilin zu einem Salz, das bei 90—100° quantitativ in S. und Base zerfällt, rasch erhitzt jedoch als Hauptprod. Phtalanil, $C_6H_4<{CO \atop CO}>N \cdot C_6H_5$, liefert. Negativ substituierte Phtalss. sind stärker sauer und

bilden beim Erhitzen wesentlich beständigere Anilinsalze. Monooxy-, -chlor-, -brom- und -nitrophtals. verbinden sich mit 1 Mol. Anilin zu Salzen, die beim Erwärmen nur in geringer Menge die freien SS., dagegen so vollständig die entsprechenden Derivate des Phtalanils ergeben, dafs dieses Verhalten zu einer ziemlich scharfen Trennung der Phtals. von ihren Substitutionsprodd. verwertet werden kann. Di- u. Tetrachlorphtals. fixieren 2 Mol. Anilin. *Isophtalsäure*, $C_6H_4(COOH)_2{}^{1,3}$, u. *Terephtalsäure*, $C_6H_4(COOH)_2{}^{1,4}$, die, wie schon Colson auf thermochemischem Wege gezeigt hat, schwächere SS. als Phtals. sind, verbinden sich nicht mit Anilin; ihre Nitroprodd. binden 1 Mol., ihre Dichlorderivate 2 Mol. Anilin zu Salzen, die schon bei 120° völlig in die Komponenten zerfallen. — *3-Nitrophtalsaures Anilin*, $HOOC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COOH, C_6H_5 \cdot NH_2$. Hellgelbe Blättchen; F. 180—181° unter Entw. von W.; fast unl. in A., Ä.; zl. in h. W.; geht, 15 Stdn. auf 120—130° erhitzt, im wesentlichen in *3-Nitrophtalanil*, $NO_2 \cdot C_6H_3(CO)_2N \cdot C_6H_5$, über, das bei 134° schm., in W. unl. und in h. A. zll. ist. — *4-Nitrophtalsaures Anilin*, $C_{14}H_{12}N_2O_6$, F. 181 bis 182°; zl. in h. A.; liefert beim 15-stündigen Erhitzen auf 120—130°, neben wenig regenerierter S., *4-Nitrophtalanil*, $C_{14}H_8O_4N_2$, vom F. 192°. — *4-Oxyphtalsaures Anilin*, $HOOC \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOH, C_6H_5 \cdot NH_2$. Blättchen, F. 159° unter Wasserverlust; zll. in h. W., A.; geht rasch beim Schmelzen, innerhalb 48 Stdn. auch auf dem Wasserbade, in *4-Oxyphtalanil*, $HO \cdot C_6H_3(CO)_2N \cdot C_6H_5$, über, welches bei 251° schm., in W. unl. und in h. A. zll. ist. — *4-Chlorphtalsaures Anilin*, $C_{14}H_{12}ClNO_4$, F. 151°; zll. in h. A.; wandelt sich langsam bei 100°, rasch bei 160—170°, fast quantitativ in *4-Chlorphtalanil*, $C_{14}H_8ClNO_2$, um, das bei 174° schm. u. in k. A. swl. ist. — *3,4-Dichlorphtalsaures Anilin*, $C_6H_2Cl_2(COOH, C_6H_5 \cdot NH_2)_2$. In h. W. u. A. zll. krystallin. Nd., F. 163° unter Zers.; swl. in W.; verliert bei 100° 1 Mol. Anilin und giebt bei 120—130°, neben wenig S., *3,4-Dichlorphtalanil*, $C_{14}H_7Cl_2NO_2$, das in A. wl. ist u. bei 170—171° schm. — *Tetrachlorphtalsaures Anilin*, $C_6Cl_4(COOH, C_6H_5 \cdot NH_2)_2$, F. 263°; unl. in W., Ä.; swl. in k. A.; giebt bei 100° W. und wenig Anilin ab; geht bei 120—130° vollkommen in *Tetrachlorphtalanil*, $C_6Cl_4(CO)_2N \cdot C_6H_5$, vom F. 268 bis 269° über. — *Nitroterephtalsaures Anilin*, $C_{14}H_{12}N_2O_6$. In A. swl.; färbt sich gegen 145° gelb u. schm. bei 191°; 20 Stdn. auf 120° erhitzt, hinterliefs es nur die freie S. — *2,5-Dichlorterephtalsaures Anilin*, $C_6H_2Cl_2(COOH, C_6H_5 \cdot NH_2)_2{}^{1,4}$. Krystalle, die bei raschem Erhitzen sich bei 170—175° zers. u. bei 204—205° schm.; bei 120° verlieren sie innerhalb einiger Stunden alles Anilin. — *p-Dichlor-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephtalsaures Anilin*, $C_6H_4Cl_2(COOH, C_6H_5 \cdot NH_2)_2$, F. 180°; giebt bei 120° nach einigen Stunden das Anilin vollständig ab. — *5-Nitroisophtalsaures Anilin*, $HOOC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COOH, C_6H_5 \cdot NH_2$. Schm., rasch erhitzt, bei 165°, wird dann fest und schm. zum zweiten Male bei 192—193°; wl. in A. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1991—95. 24/7. [4/7.] Univ.-Lab. Genf.) Stelzner.

C. Paal u. **F. Härtel**, *Beiträge zur Kenntnis der sterischen Hinderung chemischer Reaktionen. II. Über o-Oxybenzylbasen.* Wie Paal und Benker vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1251; C. **99**. I. 1285) nachgewiesen haben, liefern o- und p-Nitrobenzyl-o-nitranilin keine Acetylderivate, während die entsprechenden m- und p-substituierten Nitrobenzylnitraniline dies mit Leichtigkeit thun. Ebenfalls auf sterische Gründe ist es zurückzuführen, dafs o-Oxybenzyl-m- u. -p-nitranilin, sowohl im Hydroxyl als im Iminrest acetylierbar sind, während beim o-Oxybenzyl-o-nitranilin nur die OH-Gruppe durch Acetyl substituierbar ist. — Bezüglich der Färbung der Verbb. ist zu bemerken, dafs aus dem roten o-Oxybenzyl-o-nitranilin ein gelbes Monoacetylderivat hervorgeht, während die Mono- und Disubstitutionsprodd. der m- und p-Nitranilide farblos sind; der Eintritt des Acetylrestes in das von der chromophoren Nitrogruppe entferntere Phenolhydroxyl schwächt die Nuance also nur ab, während die Substitution des mit der NO_2-Gruppe im gleichen Kern befindlichen Iminrestes

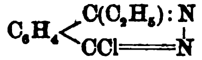
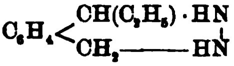
die Färbung ganz zum Verschwinden bringt. — Die o-Oxybenzylbasen wurden nach Paal und Senninger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1799; C. **94**. II. 371) aus dem o-Oxybenzylalkohol (Saligenin) u. den drei Nitranilinen dargestellt. — *o-Oxybenzyl-o-nitranilin*, $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, bildet sich am besten durch 1-stündiges Erhitzen der mit wenig abs. A. angefeuchteten Materialien im Rohr auf 140—150°; dunkelrote Tafeln oder flache Nadeln vom F. 125°; sll. in Aceton, $CHCl_3$, Bzl., etwas weniger in A.; aus der rotgelben Lsg. in verd. NaOH fällt konz. Lauge das Na-Salz in roten krystallinischen Flocken. — *o-Acetoxybenzyl-o-nitranilin*, $CH_3CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Intensiv gelbe Nadeln aus verd. A.; F. 93°; ll. in h. Ä.; fast unl. in Lg.; unl. in k. NaOH. — *o-Oxybenzyl-m-nitranilin*, $C_{13}H_{12}N_2O_3$. Glänzende, gelbe oder orange Nadeln aus A.; bei rascher Krystallisation goldglänzende flache Nadeln oder Blättchen; F. 115°; liefert bei kurzem Aufkochen mit Essigsäureanhydrid *o-Oxybenzyl-m-nitracetanilin*, $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(COCH_3)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (Prismen aus verd. A.; F. 126°; ll. in A., $CHCl_3$, Bzl.), bei längerer Reaktionsdauer dagegen *o-Acetoxybenzyl-m-nitracetanilin*, $CH_3CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(COCH_3)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (konzentrisch angeordnete, kurze, derbe Nadeln aus A. + W.; F. 99°; sll. in h. A., $CHCl_3$, Bzl.) — *o-Oxybenzyl-p-nitranilin*, $C_{13}H_{12}N_2O_3$, durch 10—15 Minuten langes Erhitzen von 0,5 g Saligenin mit 0,8 g p-Nitranilin auf 150—160° dargestellt; goldglänzende Tafeln u. Flittern aus verd. A.; Nadeln aus anderen Solvenzien; F. 138°; zll., aufser in Lg. — *o-Acetoxybenzyl-p-nitracetanilid*, $C_{17}H_{16}N_2O_5$. Nadeln aus A.; F. 79°; ll. in h. $CHCl_3$, Eg., Bzl. — *o-Oxybenzylanilin*, $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$, giebt bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Gemisch der Mono- und Diacetylverb., welches durch NaOH zu trennen ist. — *o-Oxybenzylacetanilid*, $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(COCH_3)\cdot C_6H_5$. Nadeln aus verd. A.; F. 132°. — *o-Acetoxybenzylacetanilid*, $CH_3CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(COCH_3)\cdot C_6H_5$. Längliche Tafeln aus A.; F. 98 bis 99°; ll., aufser in Lg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2057—62. 24/7. [4/7.] Pharmazeut.-chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) Stelzner.

Victor Paul, *Über 1-Äthylphtalazin und einige Abkömmlinge des Phtalazons.* Wie bereits Gabriel und Neumann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 526; C. **93**. I. 832) angegeben haben, lassen sich die Salze des *4-Chlorphtalazins* (I.) nicht umkrystallisieren, da sie leicht verharzen. — Pikrat, $C_8H_5ClN_2\cdot C_6H_3N_3O_7$, Nadeln; F. 135°. — Pt-Salz $(C_8H_5ClN_2\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln; F. 205°. — Ferrocyanat, $(C_8H_5ClN_2)_2H_4Fe(CN)_6$. Orangegelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen zers., ohne zu schm. — Durch Kochen der Chlorverb. mit HJ + P entsteht direkt das schon von Gabriel und Pinkus (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2211; C. **93**. II. 815) beschriebene *Phtalazin* (II.); Krystallm.; F. 90°; Kp_{17}. 175°; Kp_{29}. 189°; Kp_{760}. ca. 315° unter Zers. — Jodhydrat, $C_8H_6N_2\cdot HJ$. Citronengelbe Krystalle; F. 203°; zll. in W. — Ferrocyanat, $(C_8H_6N_2)_2H_4Fe(CN)_6$. Gelbe, schräg abgeschnittene Prismen. — Au-Salz, $C_8H_6N_2\cdot HAuCl_4$. Gelbe Nadeln; F. 200°. — Aus der *Propiophenon-o-carbonsäure*, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ (Gottlieb, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 958; C. **99**. I. 1030) und Hydrazin entsteht das *1-Äthylphtalazon* (III.) vom F. 168

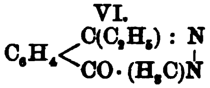
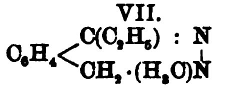
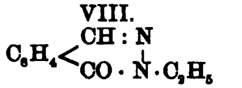
$$\text{I. } C_6H_4<\begin{matrix}CH:N\\ CCl:N\end{matrix} \qquad \text{II. } C_6H_4<\begin{matrix}CH:N\\ CH:N\end{matrix} \qquad \text{III. } C_6H_4<\begin{matrix}C(C_2H_5):N\\ CO\text{—}HN\end{matrix}$$

bis 169°, welches, wie die analoge Methylverb. (Gabriel, Eschenbach, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3025; C. **98**. I. 336) in *1-Äthyl-4-chlorphtalazin* (IV.), übergeführt wurde, welches bei 93° schm. — Chlorhydrat, $C_{10}H_9N_2Cl\cdot HCl$. Dicke Nadeln aus abs. A., F. 183—184°; sll. in W. — Au-Salz, $C_{10}H_9N_2Cl\cdot HAuCl_4$. Gelbe Nadeln, die bei 116° schm. und bei 150° aufschäumen. — Pt-Salz, $(C_{10}H_9N_2Cl\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$. Goldgelb. — Ferrocyanat, $(C_{10}H_9N_2Cl)_2H_4Fe(CN)_6$. Orange, sternförmig gruppierte Nadeln. — Pikrat, $C_{10}H_9N_2Cl\cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. — Dichromat, $(C_{10}H_9N_2Cl)_2$

$H_2Cr_2O_7$. Orange Nadeln, die sich beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung zers. — *1-Äthyl-4-jodphtalazin*, $C_{10}H_9N_2J$, entsteht beim einstündigen Kochen der Chlorverb. mit HJ + P, Krystalle aus W.; F. 78°. — Jodhydrat, $C_{10}H_9N_2J.HJ$. Orangegelbe Nadeln; F. 178°; swl. — Chlorhydrat, $C_{10}H_9N_2J \cdot HCl$. Sternförmig verzweigte, gelbe Nadeln; F. 173°. — Pikrat, $C_{10}H_9N_2J \cdot C_6H_3O_7$. Gelbe Nadeln; F. 141°. —

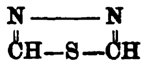
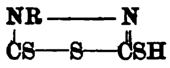
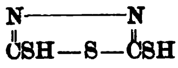
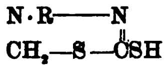
IV.  V. 

Pt-Salz, $(C_{10}H_9N_2J \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln. — *1-Äthylphtalazin*, $C_{10}H_{10}N_2$, bildet sich bei weiterer Einw. von HJ + P auf das Jodderivat; bei 23,5° schmelzende M.; Kp_{16}. 190°; Kp_{35}. 206°; in W. mit neutraler Rk. sll.; riecht nach Akazienblüten; schmeckt bitter; bräunt sich an der Luft. — Jodhydrat, $C_{10}H_{10}N_2 \cdot HJ$. Spitze, gelbe Nadeln aus A. + Ä.; F. 203°. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl$. Stäbchen aus A.; F. 216°. — Pikrat, $C_{10}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Goldgelbe Nadeln; F. 175° unter Aufblähen. — Pt-Salz, $(C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orange Nadeln; F. 180° unter Aufschäumen; wl. — Au-Salz, $C_{10}H_{10}N_2 \cdot HAuCl_4$. Goldgelbe Nadelsterne, die bei 144° schm. und sich bei 175° zers. — Dichromat, $(C_{10}H_{10}N_2)H_2Cr_2O_7$. Wl., orange Nadeln, die beim schnellen Erhitzen verpuffen. — Ferrocyanat, $(C_{10}H_{10}N_2)_2H_4Fe(CN)_6$. Wl., gelbe Nadeln. — *Tetrahydro-1-äthylphtalazin*, (V.), wurde mittels Na-Amalgam dargestellt. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HCl$. Krystallbrei aus A. + Ä.; F. 168°; sll. in W. —

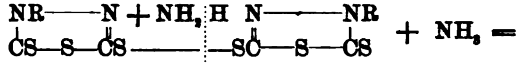
VI.  VII.  VIII. 

Dibenzoylverb., $C_{10}H_{12}N_2(COC_6H_5)_2$. Spitze Säulen aus A.; F. 159°. — *1-Äthylphtalazinjodmethylat*, $C_{10}H_{10}N_2 \cdot CH_3J$. Goldgelbe Nadeln aus Bzl., die sich bei 117° rot färben und bei 129° schm.; ll. in W. — Pikrat, $C_{10}H_{10}N_2(CH_3)(O \cdot C_6H_2(NO_2)_3)$, goldgelbe Nadeln; F. 171°. — Bei der Einw. von Kali liefert das Jodmethylat ein Gemisch von *3-Methyl-1-äthylphtalazon* (VI.; Krystalle; F. 78—79°; unzers. destillierbar; mit Dampf nicht flüchtig) und *Dihydro-3-methyl-1-äthylphtalazin*, (VII.). Das Chlorhydrat letzterer Base ist sehr hygroskopisch. — Pikrat, $C_{11}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Alizarinrote Nadeln aus A.; F. 108°. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. — Ferrocyanat, $(C_{11}H_{14}N_2)_2H_4Fe(CN)_6$. Schmutziggelbe Nadeln; zers. sich, ohne zu schm. — Die Äthylierung des Phtalazons ergab *3-Äthylphtalazon* (VIII.; Krystallmasse; F. 55°; ll., außer in Lg.) und *Phtalaldehydsäurehydrazonjodäthylat*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH_2 \cdot C_2H_5J$; Nadeln aus A. + Ä., die bei 170° schm. und unter Abgabe von W. und Jodäthyl in *Phtalazon*, $C_8H_6N_2O$, vom F. 183°, übergehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2014—21. 24/7. [10/7.] I. Chem. Institut der Univ. Berlin.) STELZNER.

M. Busch, *Untersuchungen in der Biazolreihe. Biazole aus Carbazinsäuren* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2507; **28**. 2635; **29**. 2127; C. **94**. II. 748; **95**. II. 1125; **96**. II. 832). Während die freien Dithiocarbazinss., $R \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot SH$, sehr unbeständig sind, lassen sich ihre krystallinischen und beständigen Kaliumsalze und Ester leicht zu ringförmigen Gebilden, Derivaten des Thiobiazols (I.) kondensieren, indem sie nach der tautomeren Form $RNH \cdot N:C(SR') \cdot SH$ reagieren und die beiden Wasserstoffatome als H_2S, HCl oder H_2O austreten. Durch CS_2 erhält man aus den Kaliumsalzen vermittels alkoh. Kali die *Dithiobiazolonthiole* (II.);

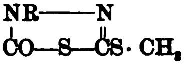
I.  II.  III.  IV. 

Hydrazin selbst liefert das *Thiobiazoldithiol* (III.). Dithiobiazolonderivate sind gegen SS. und Alkalien sehr beständig; Zers. erst beim F.; sie sind stark sauer; gelinde Oxydation liefert *Disulfide* ($R \cdot C_2N_2S_2 \cdot S \cdot S \cdot C_2N_2S_2R$), energische *Sulfosäuren* ($R \cdot C_2N_2S_2 \cdot SO_3H$); vorsichtige Reduktion ersetzt ein Schwefelatom durch 2H (IV.). Die *Disulfide* (V.) werden durch Ammoniak (primäre und sekundäre aliphatische Amine) gespalten zu *α-Biazolonhydrosulfaminen* (VI.) unter Regenerierung von Dithiobia-

V. 

VI.

VII.



zolonthiolen. Die neuen Verbb. sind Derivate des *Hydrosulfamins*, $NH_2 \cdot SH$; sie zerfallen schon beim Kochen mit A., sehr leicht durch SS. unter B. von Disulfid u. NH_3. Mit Aldehyden reagieren sie leicht:

$$R \cdot C_2N_2S_2 \cdot S \cdot NH_2 + R \cdot CHO = H_2O + R \cdot C_2N_2S_2 \cdot SN : CH \cdot R;$$

die Derivate der aromatischen Aldehyde sind krystallinisch und werden durch Salzs. und A. gespalten unter B. der salzsauren *Imide* der *Aldehyde*:

$$2RC_2N_2S_2 \cdot SN : CH \cdot R + 2HCl + H_2 = $$
$$RC_2N_2S_2 \cdot S \cdot S \cdot C_2N_2S_2R + 2R \cdot CH : NH(HCl).$$

Die Umsetzungen der Hydrosulfamine mit Ketonen sind kompliziert; Ketosulfimine entstehen nicht. Durch aromatische Basen entstehen aus den Biazolondisulfiden in erster Phase die analogen Prodd.; sekundär lagern sich aber die *Arrylhydrosulfamine* um in *p-Aminoarrylsulfide*:

$$R \cdot C_2N_2S_2 \cdot S \cdot NHC_6H_5 = R \cdot C_2N_2S_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$$

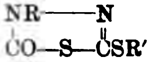
und durch Monoalphylanilin entsteht:

$$R \cdot C_2N_2S_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NHR'.$$

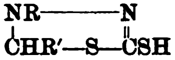
Dialphylaniline reagieren nicht, ebensowenig p-Toluidin und p-Phenylendiamin; dagegen geben m- u. o-Phenylendiamin *Diaminophenylsulfide*, auch *β*-Naphtylamin reagiert normal. Durch Jodmethyl wird Phenyldithiobiazolondisulfid gespalten und oxydiert zu *Phenyldithiobiazolonthiomethan* (VII.), nebenher entsteht ein wl. Jodadditionsprod.

Durch Phosgen werden die Dithiocarbazinss. und ihre Ester zu *Thiobiazolonthiolen* (VIII.) u. ihren Äthern kondensiert; durch Aldehyde entstehen *Thiobiazolinthiole* (IX.). Diese werden durch $FeCl_3$ erst schwarz, dann hellgelb gefärbt; sie

VIII.

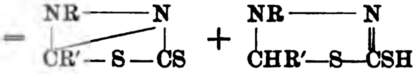


IX

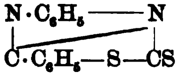


X.

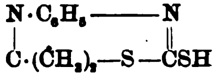
XI.



XII.



XIII.



werden aus ihren Alkalisalzen schon durch Essigs. in Freiheit gesetzt; gegen Mineralss. sind sie beständig, durch Kalilauge werden sie in ihre Komponenten gespalten. Die *Thiobiazolindisulfide* (X.) gehen beim Schmelzen, bei längerem Stehen oder

beim Erwärmen in gewissen Lsgg. in die ursprünglichen Merkaptane und Isothiobiazolon (XI.) über. Isothiobiazolone werden durch Kalilauge zu Säuresalzen und dithiocarbazinsauren Salzen RNH·N : C(SH)·SK, gespalten. Umgekehrt entsteht das *Diphenylisothiobiazolon* aus dithiocarbazinsaurem Kali u. Benzoylchlorid. Durch NH_3 und Amine werden die Thiobiazolindisulfide gespalten und der eine Ring ganz zersprengt. Ketone reagieren mit dithiocarbazinsauren Salzen ähnlich wie Aldehyde aber träger (z. B. *Phenyldimethylthiobiazolinthiol* = XIII.), mit den Estern gar nicht.

XIV.	XV.	XVI.
$N \cdot C_6H_5$—N	$N \cdot C_6H_5$—N	$N \cdot C_6H_5 \cdot$—N
CO—O—COC_2H_5	CS—O—$CO \cdot C_2H_5$	CO—S—C·S·CH_3

Phenylcarbazinsaures Kalium läfst sich nicht zu Biazolonsynthesen heranziehen, vermutlich weil es nicht in der tautomeren Form, $C_6H_5NH \cdot N : C(OH)(OK)$ existiert. *Phenylcarbazinsäureäthylester* liefert mit Phosgen das Chlorid des *Phenylhydrazin-α-β-dicarbonsäuremonoäthylesters*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + COCl_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot N(COCl) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; eine Verb., die leicht mit Aminen und Hydrazinen sich umsetzt und durch Abspaltung von HCl übergeht in das sehr beständige, destillierbare *Äthoxyphenylbiazolon* = XIV. Der Carbazinsäureester giebt mit Thiophosgen *Äthoxyphenyl-ψ-thiobiazolon* = XV.

Auch die Salze der *Thiocarbazinsäuren*, R·NH·NH·COSH, reagieren nicht mit Phosgen oder Aldehyden, wohl aber die Ester mit $COCl_2$ unter direkter B. von z. B. *Phenylbiazolonthiomethan* = XVI. Aldehyde und Ketone reagieren damit nicht.

1. **E. Ziegele**, *Über Thiobiazoldithiol.* Diese Verb. ist stark sauer; Imidgruppen sind nicht nachweisbar; durch Oxydation entstehen: ein Disulfid, ein Polysulfid oder eine Disulfos.; sie hat daher die Formel III. — *Dimethyläther*, $C_4H_6N_2S_3$. B. aus dem Kaliumsalz durch CH_3J. Lange, glänzende Nadeln aus Bzl.; F. 136°. In den gewöhnlichen Mitteln ll. — Thiobiazolondithiol wird in alkoh. Lsg. durch Jod und durch $FeCl_3$ oxydiert zum *Disulfid*, $C_4H_2N_4S_6$ = HS·(C_2N_2S)·S·S·(C_2N_2S)·SH. (Durch $FeCl_3$ entsteht nebenher ein weifses, amorphes, unl. *Polysulfid*, $(C_2N_2S_3)_x$, F. 207°; alkoh. Kali liefert Thiobiazolondithiol zurück.) Citronengelbe, glänzende Krystalle, mkr. Tafeln aus verd. Methylalkohol, F. 175°. In h. A. u. Essigester ll. Alkoh. Kali spaltet bei gewöhnlicher Temperatur zum Dithiol; bei 0° entsteht das Kaliumsalz $C_4H_4S_6K_2$, citronengelbe Nadeln aus A. durch Ä.; in W. sll.; F. 205°. — *Dibenzyläther des Disulfids*, $C_{18}H_{14}N_4S_6$ = $C_7H_7 \cdot S \cdot (C_2N_2S) \cdot S \cdot S \cdot (C_2H_2S) \cdot S \cdot C_7H_7$. B. aus dem K-Salz durch C_7H_7Cl. Weifse, verfilzte Nadeln aus verd. A., F. 109°. — *Thiobiazoldisulfosaures Kalium*, $C_2N_2S(SO_3K)_2$. B. aus dem Kaliumsalz durch $KMnO_4$ in der Kälte. Schöne, glasglänzende Säulen aus W. In A. unl. Giebt mit $BaCl_2$ einen Nd. Die S. liefs sich nicht in Freiheit setzen. Bei den Verss., die Sulfongruppen durch H oder OH zu ersetzen, wurde nur durch h. konz. Salzs. gewonnen: das *Kaliumsalz der Oxythiobiazolsulfonsäure*, $C_2N_2S(OH)(SO_3K)$. Farblose, glasglänzende Säulen. In W. ll. Reagiert sauer; giebt mit $BaCl_2$ keinen, mit $AgNO_3$ erst in der Hitze einen weifsen, käsigen Nd. Wird durch Salzs. nicht zerlegt. — Durch Ammoniak entsteht aus dem Disulfid eine Lsg., aus der sich aber das Hydrosulfamin nicht gewinnen liefs; auch aus dem Benzyläther des Disulfids wurde das Hydrosulfamin nicht gewonnen, wohl aber beim Eindampfen das andere Spaltungsprod., der *Monobenzyläther des Thiobiazoldithiols*, $C_9H_8N_2S_3$ = HS·(C_2N_2S)·S·C_7H_7. Farblose Nadeln aus A., F. 131°. In A., Ä., Chlf., Bzl. und Alkalien ll. — Anilin liefert aus dem Disulfid und dem Polysulfid nach den Gleichungen:

$$HS(C_2N_2S) \cdot S_2 \cdot (C_2H_2S) \cdot SH + C_6H_5NH_2 = C_2N_2S_3H_2 + (C_2N_2S_2H) \cdot SNHC_6H_5,$$
$$(C_2N_2S_2H) \cdot SNH \cdot C_6H_5 = HS \cdot (C_2N_2S) \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2,$$

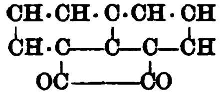
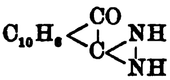
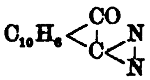
neben regeneriertem Thiobiazoldithiol ein Harz, das an verd. Natronlauge abgiebt: das *Merkaptothiobiazolaminophenylsulfid* (*Aminobenzolthiothiobiazolthiol*), $C_8H_7N_3S_3$ = $HS\cdot(C_2N_2S_2)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. Durch Essigs. gefällt. Nadeln aus verd. A., F. 187°. In A , Ä. und h. W. ll., in Chlf. und Bzl. wl. Liefert Salze mit starken Basen und Mineralss. Giebt Isonitrilrk. Hydrochlorat, $C_8H_7N_3S_3\cdot HCl$; farblose Nadeln aus A., F. 206°. Silbersalz, $C_8H_6N_3S_3\cdot Ag$; hellgelber Nd. Salpetrige S. giebt ein sehr beständiges *Diazochlorid* (schwefelgelbe Nädelchen; Zers. erst bei 133°), aus dem durch alkal. β-Naphtol die *Azoverbindung*, $C_{18}H_{12}N_4OS_3$ = $HS(C_2N_2S)\cdot S\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$, entsteht. Kugelige Aggregate aus Chlf.-A. Zinnoberrot, F. 222°. In A. und Ä. swl., wl. in Bzl., ll. in h. Chlf. Färbt Seide gelbstichig rot.

2. **E. Ziegele**, *Über Methyldithiobiazolonthiol.* Aus Methylhydrazinsulfat u. CS_2 durch alkoh. Kali entsteht *Methyldithiobiazolonthiol*, $C_3H_4N_2S_3$ = $\begin{array}{l} N\cdot CH_3-N \\ | \qquad\quad\;\; \| \\ CS-S-CSH \end{array}$. Farblose Nadeln aus A.; derbe Krusten aus Ä., F. 69°. $C_3H_3N_2S_2\cdot SK$, feine, weiſse Nädelchen aus A. durch Ä. Die wss. Lsg. giebt mit Schwermetallsalzen Merkaptide; Ag: rostbraun, bald schwarz werdend; Cu: smaragdgrün; Hg und Stanno: orange; Pb und Sb: schwefelgelb; Ferro: miſsfarbig grün; Ferri: gelb; Ni: hellgrün. — *Methyläther* (*Methyldithiobiazolonthiomethan*), $C_3H_3N_2S_2\cdot S\cdot CH_3$. Prächtig glänzende, flache Nadeln aus verd. A., F. 88°. In den meisten Mitteln ll. Addiert Halogen, z. B. Brom, zum *Dibromid*, $C_4H_6N_2S_3Br_2$, feine, dunkelorange Nadeln aus Bzl., F. 124°. *Benzoylester des Methyldithiobiazolonthiols*, $C_3H_3N_2S_2\cdot S\cdot CO\cdot C_6H_5$. Aus dem Merkaptan durch $C_6H_5\cdot COCl$. Feine, verfilzte Nadeln, F. 157°. In A., Ä., Bzl., Chlf. zll. — *Disulfid* (*Methyldithiobiazolondithiomethyldithiobiazolon*), $C_6H_6N_4S_6$ = $C_3H_3N_2S_2\cdot S_2\cdot C_3H_3N_2S_2$. B. durch $FeCl_3$ in A. Glänzende, gelbliche, flache Nadeln aus Chlf.-A., F. 141°. Nur in Chlf. ll. — *Methyldithiobiazolonsulfonsaures Kalium*, $C_3H_3N_2S_2\cdot SO_3K$. B. durch k. Permanganatlsg. aus dem Kaliummerkaptid. Feine, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nädelchen aus W. Wird durch stärkere Oxydation zersetzt. (J. pr. Chem. [2] **60**. 25—55. 10/7. Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.) Rassow.

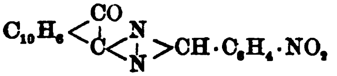
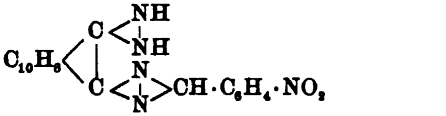
J. Allain-Le Canu, *Wirkung des Phenylhydrazins auf die Alkylbromide, -chloride und -jodide.* Vf. fand, daſs die Alkylchloride und -bromide sich gegenüber Phenylhydrazin vollkommen anders verhalten, wie die entsprechenden Jodide (vergl. Genvresse u. Bourcet, C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 564; C. **99**. I. 843), u. daſs ferner die höheren Alkyljodide in einer etwas von der des Jodmethyls und -äthyls abweichenden Weise mit dem Phenylhydrazin reagieren. Bei der Einw. von C_2H_5Br und C_2H_5Cl auf eine stark abgekühlte äth. Lsg. von Phenylhydrazin entstand ein basisches Brom-, bezw. Chlorhydrat des Phenylhydrazins, eine Verb. eines Moleküles Phenylhydrazinbrom-, bezw. -chlorhydrat mit 1 Mol. Phenylhydrazin, von denen die erstere durch längeres Erhitzen im Rohr auf 100°, die letztere noch leichter 1 Mol. Phenylhydrazin abspaltet. Die *Bromhydratphenylhydrazinverbindung* ist wl. in Ä., l. in A., ll. in W., F. 195° unter Zers. Die wss. Lsg. rötet Lackmus und giebt mit $AgNO_3$ einen weiſslichen, schnell schwarz werdenden Nd. Die *Chlorhydratphenylhydrazinverbindung*, F. 225° unter Zers., besitzt im übrigen die Eigenschaften der Bromhydratverb. Bei der Einw. von C_2H_5Br u. C_2H_5Cl auf alkoh. Phenylhydrazinlsgg. wurde nur Phenylhydrazinbromhydrat, bezw. -chlorhydrat gebildet. — Bei der Einw. von n. Propyl- und n. Butyljodid auf Phenylhydrazin entstanden die *Verbindungen*: $(C_6H_5NH\cdot NH_2)_2C_3H_7J$ und $(C_6H_5NH\cdot NH_2)_2C_4H_9J$. Erstere, glänzende, verfilzte Nadeln aus A., l. in A. u. W., wl. in Ä., schm. bei 122°, letztere, im übrigen der ersteren gleichend, bei 126°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 105—6. [10/7.*] Montpellier. Lab. d. Vf.'s.) Düsterbehn.

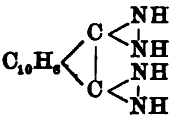
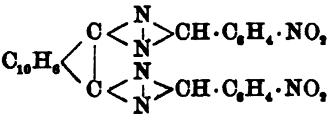
Ludwig Berend und **Joachim Herms**, *Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Acenaphtenchinon.* (45. Mitteilung aus dem chem. Inst. der Univ.

Kiel.) Vff. geben einen Überblick über die verschiedenen Prodd., die aus *Hydrazinhydrat* und Aldehyden und Ketonen gewonnen sind: Derivate des *Hydrazimethylens*, $CH_2<\overset{NH}{\underset{NH}{|}}$, und des *Azimethylens*, $CH_2 : N \cdot N : CH_2$. Bei o-Diketonen, wie *Benzil*, werden beide Sauerstoffatome nacheinander durch den Rest $(N_2H_2)''$ ersetzt unter B. von Derivaten des Hydrazimethylens. Vff. schildern das Verhalten dieser Benzilverbb. genauer (vgl. CURTIUS und THUN, J. pr. Chem. [2] **44**. 161; C. **91**. II. 623) und haben zum Vergleich die Einw. von Hydrazinhydrat auf *Acenaphtenchinon* (I.) studiert; der Eintritt eines Naphtalinkernes an Stelle zweier Phenyle bewirkt erhebliche Differenzen, geben die Benzilderivate, die schon durch vollständig verschobene Schmelzpunktreihen sich anzeigen. Das Einwirkungsprodukt von 1 Mol. Hydrazinhydrat, *peri-Naphtoylhydrazimethylen* (II.), läßt sich nur schwer zum *peri-Naphtoylazomethylen* (III.) oxydieren, dies ist aber sehr beständig und verändert sich nicht

I.  II.  III. 

so leicht, wie das Benzoylphenylazomethylen, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N_2) \cdot C_6H_5$. Die größere Beständigkeit der Acenaphtochinonderivate ermöglichte auch die Überführung des *peri-Naphtoyl-(methylen)-m-nitroisobenzalazins* (IV.) in *peri-Naphtylenhydrazimethylen-m-nitroisobenzalazin* (V.) u. des *peri-Naphtylendihydrazimethylens* (VI.) in *peri-Naphtylendi-m-nitroisobenzalazin* (VII.).

IV.  V. 

VI.  VII. 

peri-Naphtoylhydrazimethylen, $C_{12}H_8ON_2$ = II. B. Aus Acenaphtenchinon und 1 Mol. Hydrazinhydrat in h. A. neben einem hochschmelzenden unl. Prod. u. etwas rotem Harz. Wetzsteinartige, mikr. Spieße aus verd. A.; F. 140°; Zers. bei 165°. In h. A., in Bzl., Ä., Chlf. ll., in h. W. wl. Liefert mit Benzaldehyd ein unkrystallisierbares, harziges Prod., mit m-Nitrobenzaldehyd bei 100° das *peri-Naphtoyl-(methylen)-m-nitroisobenzalazin*, $C_{19}H_{11}N_3O_3$ = IV. Strohgelbe, mikr. Nädelchen aus Nitrobenzol. F. 253°. In h. Chlf. wl.; in A. u. Ä. fast unl. — *peri-Naphtoylazomethylen*, $C_{12}H_6N_2O$ = III. B. Aus der Hydrazoverb. durch HgO in sd. Bzl. in geringer Ausbeute (viel unveränderte Hydraziverb. und ein hellgelbes Nebenprod. F. 94—102°). Rotgelbe Spieße aus Lg. F. 79—80°. In A., Ä., Chlf., Bzl., Eg. ll., in W. unl. Verpufft bei schnellem Erhitzen. Durch Brom in Chlf. entsteht *peri-Naphtoyldibrommethylen*, $C_{12}H_6Br_2O$ = $C_{10}H_6<\overset{CO}{\underset{CBr_2}{|}}$. Derbe, farblose Prismen aus Lg. F. 160—161°. — *peri-Naphtylenhydrazimethylen-m-nitroisobenzalazin*, $C_{19}H_{13}N_5O_2$ = V. B. Aus peri-Naphtoylmethylen-m-nitroisobenzalazin, Hydrazinhydrat und A. bei 110°. Gelbe, quadratische Tafeln. F. unter Zers. 215—216°. — *peri-Naphtylendihydrazimethylen*, $C_{12}H_{10}N_4$ = VI. B. Aus peri-Naphtoylhydrazimethylen und Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. bei 100°. Hellgelbe, verzweigte Nadeln aus verd. A. F. 192°. In h. A. und h. Chlf. ll., in Ä. und h. W. wl., in k. W. unl. Liefert mit

2 Mol. m-Nitrobenzaldehyd das *peri-Naphtylendi-m-nitroisobenzalazin* (?), $C_{26}H_{16}N_6O_4$ = VII. Prächtig glitzernde, sechsseitige Tafeln u. Prismen aus Chlf. F. 246°. In h. Nitrobenzol ll., in A. u. Ä. swl. — *peri-Naphtoylmonochlormethylen*, $C_6H_{10}<\begin{smallmatrix}CO\\ | H\\ CCl\end{smallmatrix}$, bildet sich neben viel rotem Harz aus peri-Naphtoylazomethan und HCl in Ä. oder Eg. Sublimierbar. F. 109—110°. — Die Überführung von peri-Naphtoylhydrazimethylen in Acenaphtenon durch Erhitzen im Vakuum gelang nicht; ebensowenig die Oxydation des peri-Naphtylendihydrazimethylens. (J. pr. Chem. [2] **60**. 1—25. 10/7.)

Rassow.

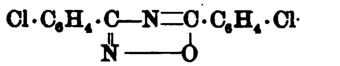
A. Werner u. **C. Bloch**, *Über o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid und Umwandlungsprodukte desselben.* Die *Hydroximsäurechloride*, R·C(:N·OH)·Cl, sind sehr reaktionsfähige Verbb.; mit NH_3 geben sie Amidoxime, R·C(:N·OH)·NH_2 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2193. 2847; C. **94**. II. 687. 944), mit primären u. sekundären Aminen Substitutionsprodd. der letzteren; gegen ätzende und kohlens. Alkalien sind sie sehr empfindlich und reagieren leicht unter B. von Benzildioximhyperoxyden, R·C——C·R / N·O·O·N (mit Doppelbindungen C=N), neben geringen Mengen von Hydroxamss. R·C(:N·OH)·OH. Aus diesen Hyperoxyden sind durch Reduktion nach Angeli (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1956; C. **92**. II. 324) die Synformen der Dioxime erhältlich. Bei der Einw. von Ag-Salzen der Carbonss. liefern die Hydroximsäurechloride entweder acylierte Hydroxamss. oder Dioximhyperoxyde. Beim Erhitzen entstehen Azoxime, R·C:N·C·R / O——N, oder unter Austritt von HClO Nitrile; erstere wurden in einzelnen Fällen auch durch Erwärmen der Hydroximsäurechloride mit Säurechloriden in vortrefflicher Ausbeute gewonnen. Durch die langsame Einw. der Feuchtigkeit gehen die Hydroximsäurechloride in acylierte Hydroxamss. über.

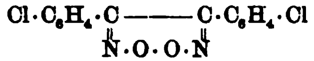
Experimenteller Teil. Die eben skizzierten Rkk. wurden am *o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid*, Cl·C_6H_4·C(:N·OH)·Cl, weiter verfolgt; als zur Darst. desselben Chlor in die Chloroformlsg. des *o-Chlorbenzaldoxims*, Cl·C_6H_4·CH:N·OH (dicke Nadeln aus A.; fadenförmige verfilzte Krystalle aus W.; F. 75—76°) eingeleitet wurde, resultierte, neben geringen Mengen bei 55—56° schm. Krystalle, ein nicht destillierbares Öl, welches vielleicht ein Gemisch der beiden Stereomeren I. u. II. ist. Bei der Behandlung mit alkoh. NH_3 liefert das Öl *o-Chlorbenzenylamidoxim*, Cl·C_6H_4·C(:N·OH)·NH_2; Nadeln aus h. W.; F. 117°; dicke Säulen aus A.; die oft zu Kreuzen vereinigt sind; l. in SS., Alkalien; ll. in Ä., A., Bzl., Lg., Eg.; swl. in k. W. — Chlorhydrat, $C_7H_7N_2OCl·HCl$, glänzende Nädelchen aus A. + Ä.; F. 225°; ll. in W., A.; wl. oder unl. in organischen Solvenzien. — Nitrat, $C_7H_7N_2OCl·HNO_3$. Nädelchen aus W.; F. 237°. — Benzoylverb., Cl·C_6H_4·C(:N·O·COC_6H_5)·NH_2.

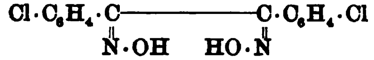
I. Cl·C_6H_4·C·Cl / N·OH (C=N) II. Cl·C_6H_4·C·Cl / HO·N (C=N) III. Cl·C_6H_4·C—N=C·C_6H_5 / N——O (C=N)

Derbe Nadeln aus A.; F. 162°; l. in verdd. SS.; unl. in W., Alkalien; zll. in Ä., A., Eg.; zwl. in Lg., Bzl. Durch Schmelzen oder längeres Kochen mit A. geht der Benzoylester in *o-Chlorbenzenylazoxim* (III.) über; Nädelchen; F. 165°; ll. in Ä., Eg.; wl. in Bzl., Lg., A. — *o-Chlorbenzenylanilidoxim*, Cl·C_6H_4·C(:N·OH)·NH·C_6H_5, durch Kochen von o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid mit Anilin in Ä. dargestellt; seidenglänzende Nadeln aus verd. A.; F. 140°; l. in SS., Alkalien; ll. in Ä., A.; wl. in W., Lg., Eg. — *o-Chlorbenzenyl-o-toluidoxim*, $C_{14}H_{13}ClN_2O$. Nadeln aus A.; F. 173°. — *o-Chlorbenzenylpiperidoxim*, Cl·C_6H_4·C(:N·OH)·NC_5H_{10}, aus dem Chlorid und Piperidin; glänzende Rhomboëder; F. 165°; l. in SS., Alkalien; unl. in W.; ll.

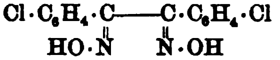
in Ä., A.; wl. in Lg., Eg. — *o-Dichlorbenzenylazoxim* (IV.), bildet sich beim Erhitzen des Chlorids zum Sieden; verfilzte Nädelchen aus verd. A.; F. 93°. — Zur Gewinnung des *o-Dichlorbenzildioximhyperoxydes* (V.) behandelt man das Hydroxim-

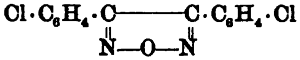
IV. 

V. 

VI. 

säurechlorid am besten mit verd. NaOH, wobei man als Nebenprod. o-Chlorbenzhydroxams. erhält. Das Hyperoxyd krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 131°; es ist gegen SS. und Alkalien indifferent, ll. in Ä., A., Eg., wl. in Bzl. und unl. in W., Lg.; bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkoh.-essigs. Lsg. ergiebt es, wenn man bei möglichst niederer Temperatur arbeitet, vorwiegend *o-Dichlorbenzilsyndioxim* (VI.). Gelblich weiſse Nädelchen aus A.; F. 226—227°; ll. in verdd. Alkalien, Ä., A., h. Eg., Bzl.; wl. in Lg.; unl. in W. — Diacetylverb., $C_{18}H_{14}O_4Cl_2N_2$. Nadeln aus A., F. 129°; ll. in A., Ä.; wl. in Bzl.; unl. in W., Lg., Eg. — Dipropionylverb., $C_{20}H_{18}O_4Cl_2N_2$, F. 97°; ll. in Ä., A.; wl. in Bzl.; unl. in W., Lg., Eg. — *o-Dichlor-*

VII. 

VIII. 

benzilantidioxim (VII.), durch längeres Kochen des Synoxims mit A. erhältlich; mkr. Nädelchen aus Bzl.; F. 270°; ll. in verdd. Alkalien, Ä., Eg.; wl. in A., Bzl., Lg.; unl. in W. — Diacetylverb., $C_{18}H_{14}O_4Cl_2N_2$. Krystalle aus A.; F. 157°; zll. in A., Ä.; wl. in Bzl.; unl. in W., Lg., Eg. — Dipropionylverb., $C_{20}H_{18}O_4Cl_2N_2$. Nadeln aus A.; F. 105°; ll. in A., Ä.; wl. in Bzl.; unl. in W., Eg., Lg. — Während die letztgenannten Acylverbb. durch verdd. Alkalien zum Antidioxim verseift wurden, geht aus den analogen Abkömmlingen des Syndioxims hierbei das *Di-o-chlorphenylfurazan* (VIII.) hervor; Säulen aus A.; F. 107°; indifferent gegen SS. und Alkalien; ll. in Ä., A., Eg., Bzl.; wl. in Lg.; unl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1775—85. 24/7. [26/6.] Univ.-Lab. Zürich.) Stelzner.

Richard Meyer u. **Alfred Conzetti**, *Über einige Derivate des Diphenylmethans.* Wie die Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 969; C. **97**. I. 1204) bereits gezeigt haben, entsteht bei der Natronschmelze des Fluoresceïnchlorids (I) in geringer Menge das *Di-o-di-p-tetraoxybenzophenon*, $CO[C_6H_3(OH)_2]_2$; diese Substanz krystallisiert aus W. in gelben glänzenden Nadeln der Zus. $C_{13}H_{10}O_5 + 1^1/_2 H_2O$; ll. in Methyl- u. Äthylalkohol, Ä., Aceton, Eg.; l. in h. W., $CHCl_3$, Bzl., Toluol; in Alkalien und Alkalicarbonaten mit gelber Farbe l., in Bicarbonaten unl. Durch Erwärmen über den F. oder (besser) durch 3—4-stünd. Erhitzen mit 2 Tln. W. auf 190—200° anhydrisiert sich das Phenol zum *3,6-Dioxyxanthon* (II), das durch die intensiv violette Fluoreszenz seiner alkal. Lsgg. charakterisiert ist; es sublimiert in prismatischen Krystallen,

I. $CO{<}^{C_6H_4}_{-O-}{>}C{<}^{C_6H_3Cl}_{C_6H_3Cl}{>}O.$ II. $OC{<}^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(OH)}{>}O.$

ist, auſser in W., Bzl. Toluol, ll., wird von konz. Schwefels. mit gelblicher Farbe u. schwacher blauer Fluoreszenz aufgenommen, giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung und verhält sich animalischen, sowie gebeizten Pflanzenfasern gegenüber indifferent. Bei der Einw. von Na-Amalgam entsteht ein durch die moosgrüne Fluoreszenz seiner Alkalilsgg. ausgezeichnetes Reduktionsprod., das aus Aceton undeutlich krystallisiert, mit Brom einen eosinartigen Körper liefert und mit dem *Formaldehydoxyfluoron* von Moehlau und Koch (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2887; C. **94**. II. 1036) identisch

zu sein scheint. — *3,6-Dioxyxanthondiacetat*, $C_{13}H_6O_2(O \cdot COCH_3)_2$. Glänzende Nadeln aus A.; F. 200—202°; unl. in W., Alkalien; zwl. in k. A., Eg., Aceton, Bzl., Toluol. — *Tetrabrom-3,6-dioxyxanthon*, $C_{13}H_2Br_4O_2(OH)_2$, in Eg. dargestellt; strahlig angeordnete Nadeln aus Essigs.; schm. bei 280—290° unter Zers.; zll. in h. Eg., A.; fast unl. in Bzl., Toluol; in Alkalien farblos und mit blauvioletter Fluoreszenz l., welche bedeutend schwächer ist, als die des Dioxyxanthons; konz. Schwefels. l. beim Erwärmen ohne Fluoreszenz; Na-Amalgam erzeugt ein grün fluoreszierendes Reduktionsprod. — Bei synthetischen Verss. zur Darst. des 3,6-Dioxyxanthons ergab es sich, daſs dasselbe durch Kondensation von β-Resorcyls. mit Resorcin in Ggw. von Essigsäureanhydrid nur in Spuren auftritt; Hauptprod. der Rk. ist 1,6-Dioxyxanthon. — Das *2,4-Dibromresorcin*, $C_6H_2Br_2(OH)_2$, ist durch anhaltendes Kochen von Dibrom-β-resorcylsäure, $C_6H(Br_2)^{2,4}(OH)_2^{1,3}(COOH)^6$, mit W. (Verf. von ZEHENTER, Monatshefte f. Chemie **2**. 468; C. **81**. 632), sowie durch die Alkalischmelze aus Eosin (A. W. HOFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 64; BAEYER, LIEBIG's Ann. **183**. 57) erhältlich; das nach beiden Methoden gewonnene Prod. ist identisch; stark glänzende Nadeln aus w. W., die anscheinend Krystallwasser enthalten, bei 91,5—92,5° schm. u. einen charakteristischen bromphenolartigen Geruch besitzen. Das Bromresorcin giebt mit Phtalsäureanhydrid + $ZnCl_2$ *Eosin*, dagegen gelang die Kondensation mit β-Resorcyls. oder deren Bromderivat nicht. — Das von KAHL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 146; C. **98**. I. 614) aus Naphtoresorcin, $C_{10}H_6(OH)_2^{1,3}$, erhaltene *Methylendinaphtoresorcin* war nicht in ein Dioxynaphtoxanthon überführbar; sein *Tetraacetat*, $CH_2[C_{10}H_5(O \cdot COCH_3)_2]_2$, krystallisiert aus A. in glänzenden Nadeln vom F. 205—206° und ist unl. in W., Alkalien, sonst jedoch ll. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2103—8. 24/7. [14/7.] Laborat. f. analyt. u. techn. Chemie. Techn. Hochschule. Braunschweig.)

STELZNER.

Richard Meyer u. **Leo Friedland**, *Zur Kenntnis des Fluorans*. Die Vff. haben schon früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1739; C. **98**. II. 334) je ein Di-, Tri- und Pentanitrofluoran beschrieben; jetzt teilen sie die Darst. eines Mono- u. eines zweiten Dinitroderivates mit. — *Mononitrofluoran*, $C_{20}H_{11}O_3(NO_2)$, entsteht, wenn man 10 g Fluoran in 50 ccm Eg. l., nach dem Erkalten 50 ccm Salpeters. der D. 1,5 zufügt u. 1 Stde. kocht; rhombische Tafeln aus Eg.; F. 200—202°; Lsg. in konz. Schwefels. gelb, ohne Fluoreszenz, in w. alkoh. KOH ebenfalls gelb. — *Monoamidofluoran*, $C_{20}H_{11}O_3(NH_2)$ wird durch Reduktion des Nitrokörpers mit $SnCl_2$ + HCl in A. erhalten; Schuppen aus A.; F. 225—228°; die gelbe, schwach grün fluoreszierende Lsg. in k. konz. Schwefels. färbt sich beim Erwärmen intensiv rot, beim Verdünnen mit W. geht diese Färbung in grün, beim Übersättigen mit NaOH in rotviolett über; alkoh. KOH giebt beim Erwärmen eine farblose Lsg. — Die Überführung des Amido- in ein Oxyfluoran gelang nicht; beim Verkochen der diazotierten Lsg. wurde *Fluoran* selbst erhalten. — Erwärmt man 10 g Fluoran 8 Minuten mit 100 ccm Salpeters. der D. 1,5, so krystallisiert beim Erkalten 2,7-Dinitrofluoran aus; durch W. wird aus der Mutterlauge *i-Dinitrofluoran*, $C_{20}H_{10}O_3(NO_2)_2$, abgeschieden; dicke Nadeln aus Eg.; F. 217—220°; Lsg. in k. konz. Schwefels. und w. alkoh. KOH gelb ohne Fluoreszenz. — Die Reduktion mit $SnCl_2$ ergab *i-Diamidofluoran*, $C_{20}H_{10}O_3(NH_2)_2$; rhombische, stark doppeltbrechende Kryställchen; F. 237—240°; verhält sich gegen alkoh. KOH, konz. Schwefels. und beim Diazotieren wie das obige Monoaminofluoran. — Bei dem Versuch, das 2,7-Dinitrofluoran mittels alkoh. Schwefelammonium partiell zu reduzieren, ergab sich nach der Gleichung:

$$OC{<}{}^{C_6H_4}_{-O-}{>}C{<}{}^{C_6H_3(NO_2)}_{C_6H_3(NO_2)}{>}O + H_2 = HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CH{<}{}^{C_6H_3(NO_2)}_{C_6H_3(NO_2)}{>}O$$

2,7-Dinitrohydrofluoransäure; flache Nadeln aus Eg.; F. 245—247° unter Zers., die farblose Lsg. in alkoh. KOH wird beim Kochen intensiv kirschrot; konz. Schwefels.

l. mit gelber, beim Erwärmen dunklerer Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 2108—12. 24/7. [14/7.] Laborat. f. analyt. u. techn. Chemie. Techn. Hochschule. Braunschweig.) STELZNER.

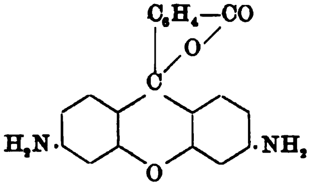
Richard Meyer u. **W. Sundmacher,** *Zur Kenntnis des m-Amidophenols.* Das bisher noch relativ wenig untersuchte *m-Amidophenol,* $(NH_2)^3 \cdot C_6H_4(OH)^1$, erhielten die Vff. zu etwa 70% der Theorie, als sie, in Anlehnung an das DRP. 44792 der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, 150 g möglichst reine und scharf getrocknete *m-Amidobenzolsulfosäure,* $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, in ein auf 270° erhitztes Gemisch von 300 g NaOH + 60 g W. eintragen, die Schmelze etwa 1 Stunde bei 280 bis 290° erhielten, dann in W. lösten, mit Salzs. ansäuerten, von harzigen Prodd. abfiltrierten, mit Soda fällten und ausätherten. Luftbeständige Krystalle aus W.; F. 121—122°. — Über alkylierte m-Amidophenole vgl. BIEHRINGER, J. pr. Chem. [2] **54.** 220; C. **96.** II. 1111. — Mischt man eine konz. wss. Lsg. von salzs m-Amidophenol mit einer ebensolchen von K-Cyanat, so scheidet sich alsbald *m-Oxyphenylharnstoff,* $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, ab; Prismen aus W.; F. 180—181°; ll. in h. Holzgeist, A., Aceton, Eg.; kaum l. in Bzl., Lg. — *m-Oxycarbanilid,* $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, durch 3—4-stünd. Erhitzen von m-Oxyphenylharnstoff mit Anilin auf 180—190° erhalten; seidenglänzende, verfilzte Nadeln aus verd. A.; F. 230—232°; swl. in h. W. — *m-Dioxycarbanilid,* $CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$, dargestellt aus m-Oxyphenylharnstoff u. m-Amidophenol bei 180—190°; Nädelchen aus verd. A.; F. 222°; bildet sich nach STRUVE und RADENHAUSEN (J. pr. Chem. [2] **52.** 236; C. **95.** II. 865) auch durch Kochen von m-Oxybenzazid mit W. — *m-Oxyphenylthioharnstoff,* $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, gewinnt man durch Eindampfen von salzsaurem m-Amidophenol mit wss. Rhodankaliumlsg.; Prismen aus W.; F. 183—184°. — *m-Oxythiocarbanilid,* $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, erhält man durch einstündiges Kochen von m-Amidophenol mit Phenylsenföl in A.; perlmutterglänzende Blättchen aus A.; F. 155 bis 156°. — *m-Dioxythiocarbanilid,* $CS(NH \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$, wurde durch 15-stündiges Kochen von m-Aminophenol mit CS_2 in A. dargestellt; gelbliche Nadeln aus W.; F. 164—165°; sll. in AA., Aceton, Eg.; unl. in Bzl., Lg.

Bei der Einw. von Oxalester auf o-Amidophenol entsteht o-Dioxydiphenyloxamid, $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (R. MEYER, SEELIGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 2643; C. **97.** I. 48); p-Amidophenol giebt hierbei neben der analogen p-Verb. p-Oxyphenyloxaminsäureester, $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$ (CASTELLANETA, Gaz. chim. ital. **25.** II. 527; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** Ref. 299; C. **96.** I. 476; PIUTTI, PICCOLI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31.** 330; C. **98.** I. 837). — m-Amidophenol reagiert ebenfalls nach beiden Richtungen; kocht man es mit 5 Tln. Oxalester, so bildet sich *m-Oxyphenyloxaminsäureäthylester,* $C_{10}H_{11}NO_4$; dicke, sternförmig gruppierte Nadeln aus A.; F. 183—184°. — Durch verd. Alkali wird der Ester sehr leicht zur *m-Oxyphenyloxaminsäure,* $C_8H_7NO_4$, verseift; derbe Krystalle aus W.; F. 215° unter Zers.; ll. in AA., Aceton; wl. in Bzl., Toluol; unl. in Lg., PAe. — *m-Oxyphenyloxamid,* $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$, aus dem Ester u. NH_3; seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 225—227°; ll. in h. AA., Aceton, Eg.; wl. in Bzl., Toluol; unl. in Ä., PAe., Lg. — *m-Dioxyphenyloxamid,* $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, entsteht, neben einem rotgelben, in alkoh. Lsg. grün fluoreszierenden Körper, beim $^1/_2$-stünd. Erhitzen gleicher Teile m-Amidophenol und Oxalester auf 170°; glänzende Blättchen aus A.; Nädelchen aus Eg. + W.; F. 269—270°.

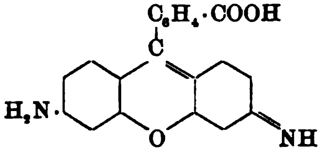
Alkylierte m-Amidophenole geben durch Zusammenschmelzen mit $^1/_2$ Molekulargewicht Phtalsäureanhydrid, wie bekannt, Rhodaminfarbstoffe, während durch Vereinigung gleicher Molekulargewichte alkylierte m-Amidooxybenzoylbenzoëss., $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot NR_2$ (BINDSCHEDLER, DRP. 85931) entstehen, welche weiterhin mit Amidophenolen zu Rhodaminen und mit Resorcin zu Rhodaminolen, den Mittel-

gliedern zwischen Rhodaminen und Fluoresceïnen, vereinigt werden können. — Erhitzt man je 1 Molekulargewicht m-Amidophenol und Phtalsäureanhydrid in einem indifferenten Solvens, z. B. Toluol, so zeigt es sich, dafs hier die freie Amidogruppe — wie auch in den weiter unten beschriebenen Fällen — mit dem Anhydrid in Rk. tritt unter B. von *m-Oxyphtalanilsäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (vgl. Anschütz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3214; C. **88**. 94); verfilzte Nadeln aus A.; F. 227—229°; zll. in h. AA., Ä., Eg.; kaum l. in Bzl., Lg.; unl. in W., verd. SS.; die alkal. Lsg. giebt mit p-Diazobenzolsulfos. eine intensiv rotgelbe Rk. — Kondensiert man dagegen 2 Molekulargewichte m-Amidophenol, nach der Vorschrift des DRP. 44002, mit 1 Molekulargewicht Phtalsäureanhydrid durch 4-stünd. Erhitzen mit konz. Schwefels. auf 180—190°, so bildet sich — allerdings mit nur geringer Ausbeute an reiner Base — das einfachste *Rhodamin*, $C_{20}H_{14}N_2O_3$; rotbraune Schuppen, die von 230° ab sintern und bei 250—252° schm.; sll. in AA., Aceton, Eg. mit rotgelber Farbe und intensiv grüner Fluoreszenz; die Lsg. in viel Bzl. oder Ä. ist dagegen farblos und fluoresziert nicht; in Lg. oder PAe. ist die Base fast unl., in verd. Mineralss. l. sie sich unter Salzbildung mit rotgelber Farbe und grüner Fluoreszenz; die gleichfalls rotgelbe Lsg. in konz. Schwefels. fluoresziert nicht. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl$. Rotbraune, metallisch grün glänzende Blättchen aus Ä. + alkoh. Salzs., in AA. mit rotgelber Farbe und grüner Fluoreszenz ll.; wl. in k. W. — Sulfat, $C_{20}H_{14}N_2O_3 \cdot H_2SO_4$. Grünglänzende Nadeln. — *Acetylrhodamin*, gelbliche Blättchen aus Holzgeist; F. 170—173°; ll. in AA., Aceton; unl. in Bzl. Toluol. — Wie R. Meyer und L. Friedland (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1740; C. **98**. II. 334) gezeigt haben, lassen sich aus dem Fluoresceïnchlorid alkylierte Rhodamine darstellen; der hierdurch erbrachte Nachweis, dafs diese Farbstoffe den Fluoresceïnen analoge 3,6-Diamidoderivate des Fluorans sind, wurde durch die jetzt aufgefundene Thatsache ergänzt, dafs das oben beschriebene einfachste Rhodamin bei der Diazotierung *Fluorescein* ergiebt; demnach mufs der freien Base entweder Formel I. oder II., ihren Salzen Formel III. zukommen. — Beachtenswert ist, dafs die dem Rhodamin, $C_{20}H_{14}N_2O_3$, isomeren Basen, das 2,7-Diamidofluoran und das im voranstehenden Ref. beschriebene *i*-Diamidofluoran, keinerlei Farbstoffcharakter besitzen.

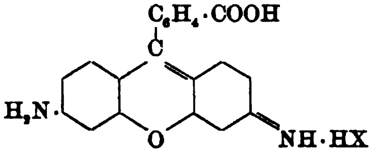
I.



II.



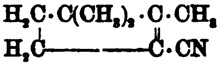
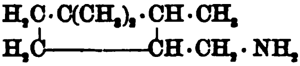
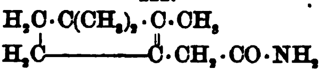
III.



Einwirkung von Säureanhydriden auf primäre Amidokörper in indifferenten Lösungsmitteln. In sd. Toluol wurde aus Phtalsäureanhydrid und Anilin glatt *Phtalanilsäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, erhalten, die, rasch erhitzt, bei 170° unter stürmischer Zers. schm., dann wieder fest wurde und nun den F. des Phtalanils (203°) zeigte; analog bildeten sich aus Benzoësäureanhydrid und Anilin Benzoës. und *Benzanilid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (glänzende Blättchen aus A.; F. 161°) und Benzoësäureanhydrid und m-Amidophenol Benzoës. u. *m-Oxybenzanilid*, $C_6H_5 \cdot$

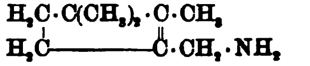
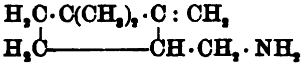
CO·NH·C_6H_4·OH, verfilzte Nädelchen (aus Toluol) vom F. 174° (vgl. IKUTA, Amer. Chem. J. **15**. 39; Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. Ref. 379; C. **93**. I. 520). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2112—24. 24/7. [14/7.] Lab. f. analyt. u. techn. Chem. Techn. Hochschule. Braunschweig.) STELZNER.

E. E. Blaise und **G. Blanc**, *Über die Amidocampholene.* Durch Reduktion des Isolauurononitrils (I.) erhielt G. BLANC (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 322) ein Aminodihydrocampholen (II.).

I.

II.

III.


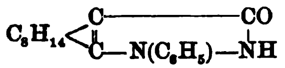
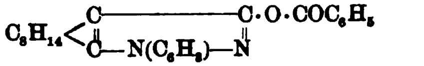
Es müßte also, wenn die durch die BOUVEAULT'sche Campherformel sich ergebende Beziehung zwischen der Isolauronols. u. β-Campholens. richtig ist, das dem Amidodihydrocampholen entsprechende Amidocampholen (IV.) durch Einw. von Kaliumhypobromit auf β-Campholenamid (III.) entstehen. Letzteres würde durch H-Anlagerung in eine mit dem oben erwähnten Amidodihydrocampholen identische Base übergehen. Thatsächlich entsteht durch Behandlung des β-Campholenamids mit Kaliumhypobromit unter gewissen Bedingungen das *β-Amidocampholen*, eine farblose, bewegliche Fl., Geruch ammoniakalisch, Kp. 185°, D^{15}. 0,8778, $[n]_D$ = 1,4770, Molekularrefraktion $[N]_D$ = 44,83°. — Amidocampholenchlorhydrat, lange Nadeln, F. 194—195°. Chloroplatinat, zers. sich oberhalb 200°. Pikrat, $C_9H_{17}N \cdot C_6H_3N_3O_7$, F. 228—229°. Durch Einw. von Oxalester entsteht ein *Oxamid* vom F. 111—112°, durch Einw. von Kaliumcyanat auf das Chlorhydrat der Base ein *Harnstoffderivat* vom F. 108—109°.

In gleicher Weise erhielten Vff. durch Behandlung des α-Campholenamids mit Kaliumhypobromit das *α-Amidocampholen* (V.), Fl., Kp. 185°, D^{15}. 0,8795, $[n]_D$ =

IV. 
V. 

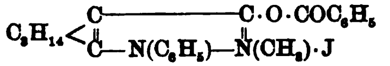
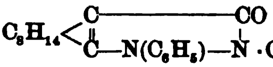
1,4797, Molekularrefraktion $[N]_D$ = 44,88°. Das Chlorhydrat, kleine Prismen, schm. bei 253°, das Pikrat bei 219°, das *Oxamid*, Nadeln, bei 131° u. das *Harnstoffderivat*, perlmutterglänzende Blättchen, bei 119—120°. Das α-Amidocampholenjodhydrat wird durch Einw. sd. HJ rasch in NH_4J und einen anscheinend mit Campholen identischen KW-stoff gespalten. — Die Überführung der Amidocampholene in die Dihydroverbb. durch H-Anlagerung gelang, bis jetzt nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 106—8. [10/7.*] Organ.-chem. Lab. d. Sorbonne.) DÜSTERBEHN.

H. Wahl, *Über Camphopyrazolone.* Durch Erhitzen von *Camphocarbonsäureester*, $C_8H_{14}<^{CH \cdot COOC_2H_5}_{CO}$, mit Phenylhydrazin auf 140° bildet sich (vgl. BRÜHL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3395; **26**. 290; C. **92**. I. 197; **93**. I. 608) zunächst ein Phenylhydrazid, das in salzs. Lsg. auf 100° erwärmt in *1-Phenyl-4,5-campho-3-pyrazolon* (I.) übergeht; derbe Krystalle aus Eg.; F. 285° unter teilweiser Zers.; wl. — Das isomere

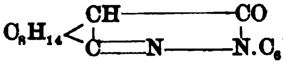
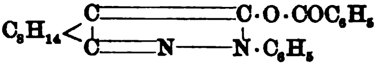
I. 
II. 

1-Phenyl-3,4-campho-5-pyrazolon (V.) entsteht dagegen, wenn man die Kondensation des Esters mit dem Hydrazin nach STOLZ (J. pr. Ch. **55**. 169; C. **97**. I. 911) und AUTENRIETH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1655; C. **96**. II. 420) mittels PCl_3 in Toluol bewirkt. Beide Pyrazolone lassen sich nicht direkt methylieren; doch sind

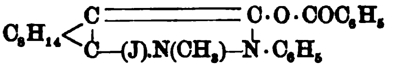
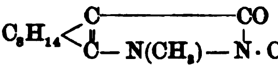
die gesuchten Methylverbb. IV. und VIII. nach dem ebenfalls von STOLZ (l. c.) angegebenen Verf. auf dem Umwege über die Benzoylverbb. (II. u. VI.), bezw. deren

III.  IV. 

Jodmethylate (III. und VII.) zugänglich. — In ihrer physiologischen Wirkung verhalten sich die beiden methylierten Camphopyrazolone — was zugleich eine Bestätigung der angenommenen Formeln bedeutet — wie Antipyrin und Isoantipyrin; das 3-Derivat ist wie das letztere giftig u. nicht als Antipyreticum verwendbar, während

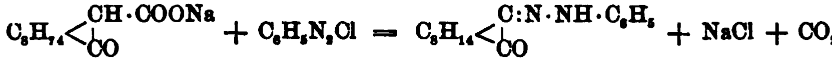
V.  VI. 

das 5-Derivat sich auch in seiner physiologischen Wirkungsweise als völliges Analogon des Antipyrins erwies. — *1-Phenyl-4,5-campho-3-benzoyloxypyrazol* (II.), aus I. nach SCHOTTEN-BAUMANN; derbe Nadeln aus verd. A.; F. 111,5°. — *Jodmethylat* (III.), schm., aus Methylalkohol durch Ä. gefällt, unter Zers. gegen 175°. — Giebt beim Erwärmen mit Alkali das *1-Phenyl-2-methyl-4,5-campho-3-pyrazolon* (IV.); Täfelchen aus verd. A. oder Essigester; F. 182—183°; wl. in h. W.; $FeCl_3$ färbt die

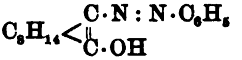
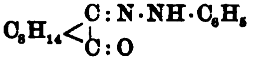
VII.  VIII. 

wss. Lsg. dunkelrot. - *1-Phenyl-3,4-campho-5-pyrazolon* (V.). In Warzen vereinigte Nädelchen aus A.; F. 152°. — *1-Phenyl-3,4-campho-5-benzoyloxypyrazol* (VI.), durch Benzoylieren von V. erhalten; Blättchen aus verd. A.; F. 121—122°. — *Jodmethylat* (VII.). Schm. gegen 170° unter Zers. — *1-Phenyl-2-methyl-3,4-campho-5-pyrazolon* (VIII.) ist durch Einw. von Alkali auf VII. leicht und quantitativ erhältlich; glänzende Prismen aus A.; F. 193°; wl. in h. W.; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. braunrot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1987—91. 24/7. [1/7.] Lab. d. Farbwerke vorm. MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING. Höchst a/M.) STELZNER.

Mario Betti, *Das Methylenphenylhydrazon des Camphers und dessen desmotrope Formen.* Aus *Camphocarbonsäure* oder deren Na-Salz und neutraler Benzoldiazoniumchloridlsg. entsteht nach der Gleichung:



ein *Camphermethylenphenylhydrazon*, das aus A. in dicken, braungelben Nadeln vom F. 180° krystallisiert, die in Ätzalkalien unl. sind. Da diese Substanz jedoch in k. Bzl.-Lsg. von abs.-äther. $FeCl_3$ tief rubinrot gefärbt wird, so glaubt der Vf., dafs sie die *Enolform* (I.) darstellt. Die Ketisierung dieser Verb. gelang mittels geringer Mengen Piperidin (Verf. von SCHIFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 601; C. **98**. I. 1097)

I.  II. 

sehr leicht; die so gewonnene *Ketoform* (II.) scheidet sich aus Bzl. in gelben Kryställchen vom F. 155° ab, die in Ätzalkalien unl. sind u. in k. Bzl. erst nach einiger Zeit, beim Erwärmen jedoch sogleich von $FeCl_3$ gefärbt werden. Die Rückverwandlung dieser Keto- in die Enolform gelingt durch 2-maliges Umkrystallisieren derselben aus 95%ig. A. — Eine bei 165° schm., die $FeCl_3$-Reaktion ebenfalls zeigende *Keto-Enolmischform* erhält man in gelben Nadeln, wenn man die Enolform in h.

Eg. l. oder einige Zeit auf ihren F. erhitzt u. dann aus trockenem Bzl. umkrystallisiert, die Mischform bildet sich ferner, wenn man die Ketoform mehrmals aus Bzl. umkrystallisiert oder zuvor einige Zeit auf ihren F. erhitzt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus A. wandelt sich die Keto-Enolmischform in die Enolform um, während sie andererseits durch Spuren von Piperidin in die Ketoform transformiert wird. — Da diese Keto-Enolform, welche man nach KNORR (LIEBIG's Ann. **306**. 336; C. **99**. II. 26) allelotropes Gemisch der Keto- u. der Enolkomponente ansehen mufs, auch das primäre Prod. der eingangs formulierten Rk. ist, so wird man auch den *Campher* als eine tautomere Substanz ansehen dürfen, deren Keto-Enoldesmotropie jedoch bisher nur in bestimmten Abkömmlingen zu Tage getreten ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1995—99. 24/7. [Juni.] Istituto di studi superiori. Florenz.)

STELZNER.

William A. Noyes, *Camphersäure. VI. Mitteilung.* (Vgl. Amer. Chem. J. **20**. 789; C. **99**. I. 357.) Die Xylyls., $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot CO_2H \cdot CH_3$ (1 : 2 : 3), wurde durch Natrium in Amylalkohol zu *Hexahydroxylylsäure*, $C_9H_{16}O_2$, reduziert, F. 72°, Kp. 250 bis 252°. Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid u. Brom wird sie in *α-Bromhexahydroxylylsäure*, $C_6H_9 \cdot CH_3 \cdot (Br \cdot CO_2H) \cdot CH_3$ (1 : 2 : 3) verwandelt; Blättchen aus Ameisensäure, F. 150—151°, l. ohne Zers. in wss. Kalilauge. Beim Erwärmen der *α*-Broms. mit alkoh. Kalilauge wird Bromwasserstoff abgespalten, und es entsteht *Δ^1-Tetrahydroxylylsäure*, $C_9H_{14}O_2$, wl. in W., ll. in A. u. Ä., F. 89—90°. Die Lsg. der Säure in Natriumcarbonat entfärbt Permanganat nur sehr langsam. Die Eigenschaften der Tetrahydroxylyls. und ihrer Derivate lassen keinen Zweifel, dafs sie mit Cis-Campholyts. nicht identisch ist. (Amer. Chem. J. **22**. 1—5. Juli. Terre Haute.)

BODLÄNDER.

C. Liebermann u. **S. Schlossberg**, *Über Meldola und Hughes' Bromindonderivate.* Die Vff. haben vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 546; C. **99**. I. 846) nachgewiesen — was MELDOLA inzwischen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 631; C. **99**. I. 1041) auch bestätigt hat —, dafs das von MELDOLA und HUGHES (J. Chem. Soc. London **57**. 393. 631. 808; C. **90**. I. 943. II. 147. 245) beschriebene „Perinaphtochinon" ein Binaphtochinon ist; sie zeigen jetzt, dafs die bei der Oxydation des Dibrom-*α*-naphtols entstehende Verb. nicht, wie MELDOLA u. HUGHES angenommen haben, ein Bromindon, C_9H_5BrO, sondern 2-Bromnaphtochinon, $C_{10}H_5BrO_2$, ist; ebenso wurden die weiteren, von den englischen Forschern als Indonabkömmlinge bezeichneten Körper durch Analyse und Darst. aus den betreffenden Bromnaphtochinonen als Naphtochinonderivate erkannt. — Das bei der Oxydation des *Dibrom-α-naphtols* entstehende *2-Bromnaphtochinon*, $C_{10}H_5BrO_2$, vom F. 129—130°, war völlig einheitlich und gab bei der Bromierung 94 °/₀ der Theorie an *2,3-Dibrom-α-naphtochinon*, $C_{10}H_4Br_2O_2$, vom F. 216—218°. Hervorzuheben ist, dafs in letzterer Substanz die beiden Bromatome, obwohl sie doch in zwei gleichwertigen Stellungen des Kernes haften, eine völlig verschiedene Reaktionsfähigkeit zeigen; nur das eine ist gegen Aminreste, sowie bei den Malonesterrk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 260. 916; C. **99**. I. 604. 1019) austauschbar, das andere bleibt unbeweglich, wie das Halogen im 2-Monobromnaphtochinon. Das Gleiche gilt auch für 2,3-Dichlornaphtochinon. — *2-Brom-3-anilino-α-naphtochinon*, $C_{10}H_4O_2Br \cdot NH \cdot C_6H_5$, das „Bromindonanilid" von MELDOLA und HUGHES, bildet glänzend rote Nadeln vom F. 194°, die sich in A. durch alkoh. KOH violett färben; auch in h., verd., wss. Alkali tritt diese Färbung auf, verschwindet jedoch beim Kochen, während Bromoxynaphtochinon entsteht, und ein phenylisonitrilartiger Geruch auftritt. — Das *2-Brom-3-oxy-naphtochinon*, $C_{10}H_4O_2Br \cdot OH$, wird aus dem Anilid am besten durch ganz kurzes Aufkochen mit konz. wss. Kali hergestellt; F. 196—197°; giebt bei der Oxydation mit k. $KMnO_4$ nahezu quantitativ Phtalsäure. — Ba-Salz, $(C_{10}H_4BrO_3)_2Ba + 4H_2O$. Orange Nadeln;

wird bei 160—165° wasserfrei und ist dann äußerst hygroskopisch. — *2-Brom-3-β-naphtylamino-α-naphtochinon*, $C_{10}H_4O_2Br\cdot NH\cdot C_{10}H_7$, wurde zum Vergleich auch aus Dibrom-α-naphtochinon dargestellt; F. gegen 128°. — Benzylamin reagiert mit Monobromnaphtochinon unter B. von *2-Benzylamino-α-naphtochinon*, $C_{10}H_5O_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (glänzende, orangerote Nadeln; F. 156°), während es aus Dibrom-α-naphtochinon *2-Benzylamino-3-brom-naphtochinon*, $C_{10}H_4O_2Br\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (orangerote Prismen aus A.; F. 109°) erzeugt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2095—2102. 24/7. [10/7.*] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

Arnold Hess, *Einige Derivate des Pikolins.* Das nach KNÖVENAGEL u. FRIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 767; C. **98**. I. 1122) erhältliche *α'-γ-Dioxypikolin*, $(HO)_2C_5H_2(CH_3)N$, giebt bei der Einw. von salpetriger S. ein *Nitrosoderivat*, das aus A. in glänzenden, braunen Schuppen krystallisiert, die in W. ll. sind; wl. in Salzs., Schwefels.; unl. in Lg., Bzl.; Lsg. in Soda und Natronlauge grün; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. grün und scheidet einen dunklen Nd. ab; bei längerem Kochen mit A. oder Aceton tritt Zers. der Nitrosoverb. unter B. einer dunklen, N-ärmeren Substanz ein; durch Erwärmen mit $SnCl_2$ + Salzs. bildet sich ein *Trioxypikolin*, $(HO)_3C_5H(CH_3)N$; schwach violette Nadeln; F. 263—265°; ll. in Salzs., Soda, Natron, W., A.; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. intensiv blau; durch Alkalien wird diese Färbung in rot, durch SS. in grün verändert; beim Erwärmen der neutralen Lsg. wird die Nuance zunächst vertieft, dann verschwindet die Färbung, um beim Abkühlen wieder aufzutreten. — Chlorhydrat. Rhombische Krystalle, die bei 85—90° schm., bei 100° H_2O u. HCl abgeben u. auch von W. unter Abscheidung der freien Base zers. werden. — Das Trioxypikolin des Vf.'s ist nicht identisch mit dem von SEDGWICK u. COLLIE (J. Chem. Soc. London **67**. 412; C. **95**. I. 1068) durch Oxydation von Dioxypikolin erhaltenen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1985—87. 24/7. [1/7.] Lab. d. Farbwerke vorm. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING. Höchst a/M.) STELZNER.

Gottfried Hanschke, *Über einige Chinazolinverbindungen.* Erhitzt man *Phtal-p-toluid*, $C_6H_4(CO)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, mit Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ auf 170—180°, so bildet sich (vgl. FRÖHLICH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2679) ein durch wiederholtes Umkrystallisieren des Prod. aus Bzl. trennbares Gemisch von *Phtal-o-* u. *-p-benzo-p-toluid*, $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CO)_2C_6H_4$. Das vorwiegend entstehende o-Derivat krystallisiert in seidenglänzenden, derben Nadeln vom F. 198—202°; durch 5—6-stündiges Erhitzen mit rauch. Salzs. auf 160° spaltet es Phtals. ab und liefert das *2-Amino-5-methylbenzophenon*, $CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CO\cdot C_6H_5$, ll. gelbe Nadeln oder längliche, sechsseitige Tafeln vom F. 64°. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}NO\cdot HCl$, Nadeln, die bei 179—180° unter Zers. schm., sich am Licht gelbbraun färben u. von W. zerlegt werden. — Pikrat, $C_{14}H_{13}NO\cdot C_6H_3N_3O_7$, gelbe Prismen aus A., F. 145°. — Benzoylderivat, $CH_3\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$, Würfel oder Nadeln aus A., F. 114 bis 116°. — Dieses o-Keton ließ sich nach dem Verf. von GABRIEL u. STELZNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1313; C. **96**. I. 1274), wie auch das zugehörige Hydrol (s. u.) in Chinazolinderivate überführen; erhitzt man es 10 Min. mit Harnstoff auf 180 bis 190°, so geht es in *6-Methyl-4-phenyl-2-ketodihydro-chinazolin* (I.) über, Prismen aus A., die bei 283—285° schm., in W. und Ä. unl., in A. wl. und in Eg. ll. sind. —

I. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix} C(C_6H_5):N \\ NH\text{——}OC \end{matrix}$ II. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix} C(C_6H_5):N \\ N\text{====}C\cdot Cl \end{matrix}$

Chlorhydrat, $C_{15}H_{12}N_2O\cdot HCl$, gelbe Nadeln, die von W. zerlegt werden. — Nitrat, $C_{15}H_{12}N_2O\cdot HNO_3$. Gelbe, glänzende Nadeln, die bei ca. 200° aufschäumen, unter Zurücklassung eines gegen 250° schm. Körpers. — Dichromat, $(C_{15}H_{12}N_2O)_2H_2Cr_2O_7$. Orange Nadeln oder Blättchen. — Benzoylverb., $C_{15}H_{11}N_2O(COC_6H_5)$. Flache Nadeln

oder rautenförmige Tafeln aus A., F. 121—122°. — Durch $^1/_4$-stündiges Kochen mit PCl_5 + $POCl_3$ wandelt sich das Chinazolon in *6-Methyl-4-phenyl-2-chlorchinazolin* (II.) um; Nadeln aus A., F. 140—141°; nur schwach basisch. — *6-Methyl-4-phenyl-3,4-dihydrochinazolin* (III.) entsteht beim zweistündigen Kochen des Chlorkörpers mit HJ + P; derbe Krystalle aus A., F. 186—188°; die Base schmeckt bitter und ist, wie ihre Salze, in W. wl. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}N_2 \cdot HCl$, F. 240°. — Nitrat, $C_{15}H_{14}N_2 \cdot HNO_3$, F. 186° unter Aufschäumen. — Pikrat, $C_{15}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, Krystalle aus A., F. 173—175°. — Dichromat, $(C_{15}H_{14}N_2)_2H_2Cr_2O_7$, gelbes Pulver, das sich an der Luft bräunt. — Ferrocyanat, $(C_{15}H_{14}N_2)_2H_4Fe(CN)_6$, farblose Krystalle. — Benzoylverb., $C_{15}H_{13}N_2(COC_6H_5)$, verfilzte Nadeln aus A., F. 185—186°. — Die Reduktion des 5-Methyl-2-aminobenzophenons mit Na-Amalgam in verd. A. ergab das *5-Methyl-2-aminobenzhydrol*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$; undeutliche Krystalle aus verd. A., F. 82—84°; zers. sich beim Kochen mit Salzs. unter Abspaltung von Benzaldehyd; liefert beim Schmelzen mit Harnstoff *6-Methyl-4-phenyl-2-ketotetrahydrochinazolin* (IV.), das man jedoch besser aus der Thioverb. V. darstellt. Recht-

III. $CH_3 \cdot C_6H_3 <\begin{matrix} CH(C_6H_5) \cdot NH \\ N \!=\!=\!=\!=\!=\! CH \end{matrix}$ IV. $CH_3 \cdot C_6H_3 <\begin{matrix} CH(C_6H_5) \cdot NH \\ NH \!-\!-\!-\! CO \end{matrix}$

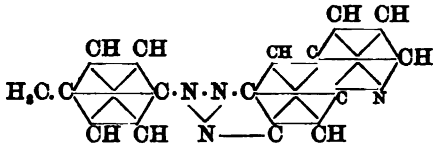
eckige Blättchen aus A., F. 206—207°. — Acetat, $C_{15}H_{14}N_2O \cdot C_2H_4O_2$, Krystallbrei aus Eg.; verflüssigt sich zwischen 120 und 190°. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}N_2O \cdot HCl$, Nadeln, welche leicht die S. abgeben. — Pikrat, $C_{15}H_{14}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln aus A., F. 157—158°. — Mit Rhodanwasserstoffs. bildet sich das analoge *6-Methyl-4-phenyl-2-thiotetrahydrochinazolin* (V.), derbe, flächenreiche Krystalle aus Eg., die sich bei 240° bräunen, gegen 250° sintern u. bei 265—270° unter Gasentw. zu einer roten Fl. schm. — Bei der Einw. von Brom auf die essigsaure Lsg. des Thiokörpers entsteht *6-Methyl-4-phenyl-2-bromdihydrochinazolin* (VI.), Prismen (aus A.) vom F. 155°. — Bromhydrat, $C_{15}H_{13}BrN_2 \cdot HBr$. Rhomboëder aus Essigs., die sich beim

V. $CH_3 \cdot C_6H_3 <\begin{matrix} CH(C_6H_5) \cdot NH \\ NH \!-\!-\!-\! CS \end{matrix}$ VI. $CH_3 \cdot C_6H_3 <\begin{matrix} CH(C_6H_5) \cdot NH \\ N \!=\!=\!=\!=\!=\! C \cdot Br \end{matrix}$

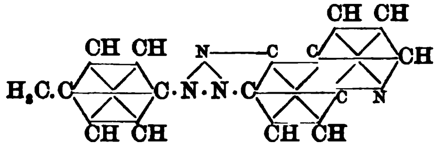
Erhitzen bräunen, bei 240° sintern und gegen 255° schm.; ll. in A., schwerer in Eg.; durch Kochen mit Soda in A. geht aus dem Bromhydrat das 6-Methyl-4-phenyl-2-ketotetrahydrochinazolin (IV.), durch Erhitzen von HJ + P auf 180—190° das 6-Methyl-4-phenyldihydrochinazolin (III.) hervor. — Die Reindarst. des der eingangs beschriebenen o-Verb. entsprechenden *5-Amino-2-methylbenzophenons*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$, gelang nicht völlig. — Sulfat, $(C_{14}H_{13}NO)_2H_2SO_4$ + $^1/_2H_2O$, Nadeln aus sehr verd. Schwefels.; F. des wasserfreien Salzes 147—149°. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}NO \cdot HCl$; schm. unscharf zwischen 120—150°. — Benzoylverb., $C_{14}H_{12}NO(COC_6H_5)$, Nadeln aus A., F. 136—138°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2021—30. 24/7. [16/7.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

C. Willgerodt und **Heinrich Daumer**, *Über p-Tolylpseudoazimidochinolin.* (Unterss. aus dem Lab. der Univ. Freiburg i/B. CXCI.) 1. Darst. des *p-Tolylpseudoazimidonitrobenzols* u. des *p-Tolylpseudoazimidoamidobenzols*. Die Darst. des Nitroderivates aus p-Tolylhydrazin und α-Dinitrochlorbenzol durch $NaHCO_3$ erfolgt am besten bei Ggw. genau vorgeschriebener Mengen A. Gelbe Nadeln aus A.; F. 165 bis 166°. Diese Verb. wird reduziert zum Amidoderivat durch $SnCl_2$ in alkoh. Lsg. *p-Tolylpseudoazimidoamidobenzol*; schwach grüne Nadeln. F. 212—213°. 2. *p-Tolylpseudoazimidochinolin*, $C_{16}H_{12}N_4$. Theoretisch möglich sind die Formeln I. und II. Gewonnen wurde nur eine Verb., deren Konstitution nicht zu ermitteln war. Darst. nach SKRAUP. Gelbe, strahlenförmig angeordnete Nadeln aus A. F. 184°. In A.,

Ä., Chlf. zl., in h. W. und h. Eg. wl. Salze: $C_{16}H_{12}N_4 \cdot HCl$, feine, verfilzte, gelblichweiſse Nadeln. F. 224°. Durch Wasser dissociiert. $C_{16}H_{12}N_4 \cdot HNO_3$; schwach braune, kurze Nadeln aus A.; F. 192°; wl. in Ä. und W. $C_{16}H_{12}N_4 \cdot H_2SO_4$; aus

I. 

heiſser, alkoh. Lsg. durch konz. H_2SO_4; schöne, braune Nadeln; F. 248°; in A. l. $C_{16}H_{12}N_4 \cdot H_2Cr_2O_7$; aus schwefelsaurer Lsg.; prachtvolle, orange Nadeln; in A. und h. W. l.; zers. sich am Licht. $C_{16}H_{12}N_4 \cdot C_2H_4O_2$; grauweiſse, glänzende, spitzige Blättchen; F. 180°; wl. in Eg., swl. in h. W. $(C_{16}H_{12}N_4)_2 \cdot PtCl_6H_2$; mikr., helle Nädelchen; in A. und W. wl. $C_{16}H_{12}N_4 \cdot HCl \cdot HgCl_2$; weiſse Nadeln aus W. — *Jodmethylat*, $C_{16}H_{12}N_4 \cdot CH_3J$. B. Bei 100°. Prachtvolle, goldgelbe Nadeln aus W.

II. 

F. 268°. In A. und heiſsem W. ll. — *Jodäthylat*, $C_{16}H_{12}N_4 \cdot C_2H_5J$. Goldglänzende Blättchen aus W. In A. und h. W. ll. — *Bromäthylat*, $C_{16}H_{12}N_4 \cdot C_2H_5Br$. Kurze, graue Blättchen aus A. F. gegen 203°. In h. W. swl. — *Chlormethylat*, $C_{16}H_{12}N_4 \cdot CH_3Cl$, aus dem Jodmethylat durch AgCl. Weiſse, krystallinische M. aus h. W. F. gegen 225°. In A. und Wasser sll. — *Chloräthylat*, $C_{16}H_{12}N_4 \cdot C_2H_5Cl$. Bleibt schmierig. *Methyldichromat*, $[C_{16}H_{12}N_4 \cdot (CH_3)]_2 \cdot Cr_2O_7$. Aus dem Jodmethylat durch $K_2Cr_2O_7$. Feine, orange Nädelchen. Zersetzungspunkt sehr hoch. In A. l. — Die Verseifung des Jodmethylats mit NaOH oder Ag_2O lieferte eine Base, die nicht rein gewonnen wurde. (J. pr. Chem. [2] **60**. 72—79. 10/7. [20/5.] Freiburg i/B.) Rassow.

George Bell Frankforter und **Frank H. Keller**, *Narkotin und Narceïn.* Wenn man Narkotin mit Methyljodid behandelt, das Jodmethylat durch Chlorsilber in das Chlormethylat überführt u. dieses mit Natronlauge behandelt, entsteht Narceïn. Bei dieser von Roser angegebenen Rk. ist die Ausbeute aber nur gering, weil nach Roser eine Verb. $C_7H_6(CH_3)_2N_2J \cdot 2AgJ$ entsteht. Die Vff. glauben, daſs in Wirklichkeit die Formel dieser Verb. $C_7H_6(CH_3)_2N_2Cl \cdot 2AgJ$ ist. Um die Verluste bei der Behandlung des Jodmethylats mit Chlorsilber zu vermeiden, wurde das Narkotinmethyljodid durch Chlorwasser in die Chlorverb. übergeführt, wobei die Ausbeute sehr viel besser ist. Das Chloroplatinat des *Narkotinmethylchlorids*, F. 221°, hat die Formel $(C_{22}H_{23}NO_7CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$. Das reine Narkotinmethylchlorid wird durch Neutralisation mit Ätznatron und Dest. mit Wasserdampf in Narceïn verwandelt. Bei der Einw. von Chlor auf das Jodmethylat entsteht als Nebenprod. das *Narkotinmethyltrijodid*, $C_{22}H_{21}J_2NO_7 \cdot CH_3J$, dünne Nadeln aus A., in welchem es ll. ist, F. 149°. Die Rk. bei der Einw. des Chlors ist:

$$3C_{22}H_{23}NO_7 \cdot CH_3J + 2Cl_2 = 2C_{22}H_{23}NO_7 \cdot CH_3Cl + C_{22}H_{21}J_2NO_7 \cdot CH_3J + 2HCl.$$

Behandelt man Narkotinmethyljodid weiter mit Chlorwasser, so entsteht Methylnornarkotinmethyltrijodid, F. 186°, braune, monokline Krystalle. (Amer. Chem. J. **22**. 61—67. Juli.) Bodländer.

Oechsner de Coninck, *Beitrag zur Kenntnis eines Oxyptomains.* Das Chloroplatinat des *Oxyptomains* (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 651; C. **98**. I. 781) hat

Vf. nunmehr in krystallinischer Form dargestellt, indem er zu einer verd. Lsg. des Chlorhydrats, $C_8H_{11}NO\cdot HCl$, eine Lsg. von 1 g $PtCl_4$ auf 25 g W. hinzufügte und die Fl. bei niedriger Temperatur unter der Luftpumpe konzentrierte. $[(C_8H_{11}NO\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4] + H_2O$, ziemlich grofse, glattrandige, anscheinend orthorhombische Blättchen, die sich durch k. W. nicht, durch w. W. kaum, durch sd. W. vollständig zers. — Bromhydrat, $C_8H_{11}NO\cdot HBr$, erinnert in seinem Aussehen an das Chlorhydrat, lange, weifse, perlmutterglänzende, etwas hygroskopische Blättchen, sll. in k. W., zers. sich nicht mit w., jedoch sehr schnell mit sd. W. — Chloraurat, $C_8H_{11}NO\cdot HCl + AuCl_3$, erhalten wie das Chloroplatinat, hellgelber, nicht hygroskopischer Nd., zl. in W.; die Lsg. zers. sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade. — Chloromerkurat, $(C_8H_{11}NO\cdot HCl)_2\cdot 3\,HgCl_2$, erhalten beim Vermischen der konz. Lsgg. beider Salze, weifser, sehr dichter Nd., unl. in k. W., wl. in w. W., zers. sich allmählich mit sd. W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 109—10. [10/7.*] Montpellier. Lab. des Vf.'s.) Düsterbehn.

James J. Dobbie und **Alexander Lauder**, *Corydalin.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 121.) Dem *Corydalin* kommt die Formel I., dem *Nitrosoderivat* die Formel II. und dem unter Stickstoffentwickelung entstehenden

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CO\cdot NH\\CH_2\cdot \overset{|}{C}H_2\end{matrix}\qquad \text{II.}\quad \begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CO\cdot N\cdot NO\\CH_2\cdot \overset{|}{C}H_2\end{matrix}\qquad \text{III.}\quad \begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}CO\cdot O\\CH_2\cdot \overset{|}{C}H_2\end{matrix}$$

Säureanhydrid die Formel III. zu. (J. Chem. Soc. London **75**. 670—79. Juli. Bangor. Univ. College of North Wales.) Posner.

Wilhelm Vaubel, *Über die Molekulargröfse der Eiweifskörper.* Vf. giebt eine Zusammenstellung der Methoden, nach denen die Molekulargewichtsbestimmung der *Eiweifskörper* versucht worden ist. 1. Nach der Gefrierpunkts- und Siedepunktsmethode. 2. Aus den salzartigen Verbb. der Eiweifskörper, besonders der Metallverbb. 3. Aus dem Schwefelgehalt. 4. Aus der Einführung von Substituenten, besonders der Halogene. 5. Aus der Quantität derjenigen Spaltungsprodukte, die sich nur in geringer Menge bilden. Er stellt die von verschiedenen Forschern gewonnenen Resultate in folgender Tabelle zusammen:

Methode	Beobachter	Molekulargröfse	Bemerkungen
	1. *Oxyhämoglobin.*		
Fe- und S-Gehalt	Zinoffsky (Bunge)	16 730	Aus Pferdeblut
„ „ „	Jaquet	16 513	Aus Hundeblut
S-Gehalt	Schulz	15 000	Aus Pferdeblut
	2. *Globin* (aus Hämoglobin).		
S-Gehalt	Zinoffsky (Bunge)	2 × 8043 = 16 086	Berechnet aus Obigem
„	Jaquet	(2 × 7935 = 15 870) 3 × 5290 = 15 870	„ „ „
„	Schulz	2 × 7500 = 15 000	„ „ „
	3. *Serumalbumin.*		
S-Gehalt	Schulz	5100	Krystall. Serumalbumin
J-Gehalt	Kurajeff	5135	„ „
Bei 5 At. J Bei 4 At. J	„	4572	„ „
	4. *Muskeleiweifs.*		
J-Gehalt Bei 4 At. J	Blum und Vaubel	4572	Aus Pferde- und Rindfleisch
Bei 5 At. J	„	5135	

Methode	Beobachter	Molekulargröfse	Bemerkungen
	5. *Conglutin* und andere *Pflanzeneiweifskörper*.		
Mg-Verb.	SCHMIEDEBERG und DRECHSEL	2 × 2817 = 5634	Aus Krystalloiden der Paranufs
"		2 × 2750 = 5500	
"	GRÜBLER (BUNGE)	2 × 4424 = 8848	Aus Kürbissamen
		5257	" "
Tyrosin	Nach KREUSSLER	6200	" Conglutin
Arginin	Nach HEDIN	6690	"
Asparaginsäure	Nach RITTHAUSEN	5050	"
	6. *Eiereiweifs*.		
Cu-Gehalt	HARNACK (ROSE)	4618	Aschenfrei aus metall. Verb.
Ag-Gehalt	LOEW	4836	
Pt-Gehalt	FUCHS und COMMAILLE	4618	
S-Gehalt	HARNACK	5000	Aschefrei
"	HOFMEISTER und SCHULZ	5400	Krystallisiert
		(5378)	"
S-Gehalt bei 4 At. J	HOFMEISTER	5170	"
Gefrierpunktsmethode	BUGARSKY und LIEBERMANN	6400	Von Globulin und amorpher Substanz möglicht befreit
J-Gehalt bei 4 At. J und 7,2%	BLUM u. VAUBEL	6542	
	7. *Caseïn*.		
J-Gehalt bei 7,2% Jod und 4 At. Jod	BLUM u. VAUBEL	6542	
Arginin 0,25%	HEDIN	6500	

Es lassen sich also nach den verschiedenen Methoden übereinstimmende Resultate gewinnen. Das kryst. Eiweifs von HOFMEISTER ist wahrscheinlich nicht mehr ganz intakt, ebenso das aschefreie von HARNACK. Die übereinstimmenden Werte von BUGARSKY und LIEBERMANN und BLUM und VAUBEL werden wohl der Wahrheit am nächsten kommen, trotz geringer Verunreinigungen der Eiweifspräparate. (J. pr. Ch. [2] **60**. 55—71. 10/7.) RASSOW.

A. More, *Die chemische Zusammensetzung des Oleoresins von Dacryodes Hexandra*. (J. Chem. Soc. London **75**. 718—22. Juli. London. Royal College of Science. — C. **99**. II. 210.) POSNER.

Physiologische Chemie.

Sergej Salaskin, *Erwiderung auf „eine Erwiderung“ des Dr. B. Schöndorff*. Gegenüber SCHÖNDORFF (PFLÜGER's Arch. **74**. 361; C. **99**. I. 892) hält Vf. seine Behauptung, dafs die grofsen Mengen präformierten Ammoniaks durch die wechselnden Eigenschaften der Phosphorwolframs. erklärt werden müssen, aufrecht, denn SCHÖNDORFF findet im normalen Blute nach der Fällung mit Phosphorwolframs. bis 10,48 mg Ammoniak auf 100 ccm, während der Ammoniakgehalt des normalen Blutes selten mehr als 2,4 mg, gewöhnlich nur etwas mehr als 1 mg beträgt. Der Unterschied der Erhitzungstemperatur bei Harnstoffbestimmungen zwischen 150° und 230° kommt zwar bei gewöhnlichem Blute, das nur äufserst wenig Kreatin enthält, nicht in Betracht, wohl aber bei Verss. mit künstlicher Durchblutung der ausgeschnittenen Muskeln, bei welchen durch Diffusion Kreatin in das Blut übergehen kann. SCHÖN-

DORFF hat Ammoniakbestimmungen im Blute nach SCHLOESING gemacht, obgleich diese Methode bei eiweißhaltigen Fll. nicht anwendbar ist. (PFLÜGER's Arch. **76**. 494—96. 22/7.) SIEGFRIED.

Ivar Bang, *Studien über Histon.* Da unter dem Namen Histone Substanzen von teilweise sehr verschiedenem Verhalten und verschiedener Zus. beschrieben sind, hat Vf. verschiedene Histone einer näheren Unters. unterzogen, und zwar Gänseblut-histon und Thymushiston, Globin und *Scombron*, eine histonartige Substanz aus Makrelensperma. Alle vier Substanzen geben in neutralen Lsgg. bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen mit Ammoniak einen Nd. Beim Globin tritt die Fällung nur ein, wenn sehr wenig Ammoniak zugesetzt wird. Auch die anderen Histone lösen sich in überschüssigem Ammoniak, wenn keine Ammonsalze zugegen sind, nur das Scombron ist unl. in überschüssigem Ammoniak. Bei Ggw. von selbst geringen Mengen von Ammonsalzen sind jedoch die Histone in Ammoniak unl., das Globin aber schon in 0,3%iger ammoniakal. Lsg. auch bei Ggw. von Ammonsalzen unl. Um ein Histon in überschüssigen Ammoniak aufzulösen, ist es nötig, das Ammoniak schnell zuzusetzen, da das einmal gefällte Histon allmählich in Ammoniak unl. wird. Dieses Verhalten ist jedoch nicht für die Histone charakteristisch. Ebenso verhalten sich das Vitellin und Acidalbuminate. Es ist daher der Ammoniakrk. keine besondere Bedeutung als Histonrk. einzuräumen.

Eine neutrale Lsg. von Gänsebluthiston soll nach KOSSEL beim Erhitzen nicht koagulieren, wohl aber nach LILIENFELD eine solche von Thymushiston. Nach Vf. geben die Lsgg. beider Histone beim Erhitzen Ndd., jedoch nur, wenn sie etwas Salz, z. B. 0,5% Kochsalz, enthalten. Diese Fällung ist aber keine Koagulation, sondern eine Fällung ohne Veränderung der Substanz. Der unter Zusatz einer Spur Salzs. gel. Nd. wird beim Kochen wieder niedergeschlagen. Ebenso wie Gänseblut- und Thymushiston verhalten sich Scombron und Globin. Auch die Salpetersäurerk. ist nicht charakteristisch für die Histone, da auch die Albumosen sich ganz gleich wie die Histone gegen Salpeters. verhalten.

Während Eiweißkörper durch Alkaloidreagenzien nur in saurer Lsg. gefällt werden, fällen neutrale Lsgg. von phosphorwolframsaurem, phosphormolybdänsaurem, pikrinsaurem Natrium, Ferrocyankalium neutrale Lsgg. der Histone beinahe quantitativ. Die Ndd. sind ll. in Alkalien. Ferner fällen die Histone Eiweißlsgg. Jedoch auch diese beiden Rkk. sind nicht charakteristisch für die Histone, da sie auch andere Eiweißkörper geben. — Das Scombron besitzt die Zus.: C = 49,86%, H = 7,23%, N = 19,79%, S = 0,79%. Es ist also die stickstoffreichste Proteïnsubstanz. Gegenüber Pepsinsalzs. verhielten sich Thymushiston u. Scombron ganz verschieden. Ersteres wurde sehr schnell verändert unter B. einer protaminähnlichen Substanz, letzteres sehr langsam gelöst.

Vf. glaubt immerhin noch, die Histone als eine Klasse von Eiweißkörpern bezeichnen zu dürfen. Als Histone dürfen jedoch nur solche Körper gelten, welche in neutraler Lsg. durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak gefällt werden, welche die Salpetersäurealbumosenreaktion geben, beim Kochen der neutralen Lsg. gefällt werden, wenn sie etwas Kochsalz enthalten, und die in neutraler Lsg. durch die neutralen Lsgg. der Alkaloidreagenzien und durch Eiweiß gefällt werden. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 463—86. 18/7. [25/5.] Upsala. Physiol.-chem. Lab.) SIEGFRIED.

Arthur Wichmann, *Über die Krystallform der Albumine.* E. HARNACK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3745) beschreibt krystallisierte Verbb. des Eiweißes mit Ammonsulfat, welche sehr eiweißarm sind. Vf. zeigt, daß diese angeblichen Verbb. Krystalle von Ammonsulfat sind, welche eiweißhaltige Mutterlauge einschließen. Das Serumalbumin, das Eieralbumin und Laktalbumin bilden Krystalle von demselben Habitus und haben dieselben optischen Eigenschaften. Die von MICHEL und

Gürber (Verhandl. d. physik. med. Ges. N. F. 29. **1896**. 117) beschriebenen, in verschiedenen Fraktionen erhaltenen Krystalle des Serumalbumins müssen als dieselben Krystalle angesehen werden, welche sich von denselben Grundformen ableiten. Durch Vermischen der Lsgg. der verschiedenen Albumine erhält man völlig gleichartig gestaltete Krystalle. Wenn daher die verschiedenen krystallisierbaren Albumine nicht identisch sind, so sind sie doch isomorph. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 575—93. 18/7. [9/6.] Utrecht.) Siegfried.

E. Salkowski, *Über das Vorkommen von Pentosen im Harn.* Die Tollens'sche Phloroglucinrk. beweist nicht immer die Ggw. von Pentosen im Harne, da dieselbe auch geben: Glykurons., urochloralsaures Natrium, Phenylglykurons., der nach Menthol- und Chloralgebrauch entleerte Harn. Viel sicherer ist die Orcinmethode. Die Orcinrk. tritt nicht ein mit Traubenzucker, Milchzucker und normalem Harn, mit gepaarten Glykuronss. nur sehr schwierig. Ebenfalls zuverlässig ist die Probe mit Anilinacetatpapier. Es empfiehlt sich, zur Prüfung auf Pentosen den Harn mit Salzs. zu destillieren und mit dem Destillate die Furfurolproben anzustellen. — Das Pentosazon scheidet sich aus dem Harne erst beim Abkühlen aus und besitzt den F. 159—160° nach dem Umkrystallisieren. Ggw. von Traubenzucker im Harn stört die Phloroglucinrk. sehr, die Anilinacetatprobe nicht merklich, die Orcinprobe nur unerheblich, nicht den Nachweis des Furfurols nach Dest. mit Salzs. Die verschiedene Löslichkeit des Glucosazons und Pentosazons ermöglicht die Trennung beider. Bei Ggw. gröfserer Mengen Traubenzucker kann man diesen vor der Darstellung des Pentosazons durch Gärung entfernen. Allerdings gelingt so der Nachweis kleiner Pentosenmengen nicht regelmäfsig.

Die Pentosen des Harnes können zum Teil aus den Pentosen der Nahrung stammen. Bei vom Vf. beobachteten Fällen von Pentosurie war jedoch die Nahrung nicht pentosenreicher als gewöhnlich. Dafs sie aus Nukleoproteïden der Pankreasdrüse gebildet sind, ist unwahrscheinlich, da ein reichlich mit Pankreas gefütterter Hund keine Pentosen im Harne ausschied. Möglicherweise entstehen die Pentosen aus den Hexosen. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 507—39. 18/7. [30/5.] Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) Siegfried.

E. Abderhalden, *Zurechtstellung.* Die Mitteilung bezieht sich auf Zahlen in einer Tabelle, welche im Referate (S. 262) nicht wiedergegeben ist. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 594. 18/7. [9/7.].) Siegfried.

Eyvin Wang, *Fütterungsversuche mit Indol.* Die Verss. sollten prüfen 1. das Verhältnis zwischen dem gegebenen Indol und der ausgeschiedenen Indigomenge, 2. das Verhältnis zwischen dem gegebenen Indol und der ausgeschiedenen Ätherschwefelsäuremenge, 3. das Verhältnis zwischen dem ausgeschiedenen Indigo u. der ausgeschiedenen Ätherschwefelsäuremenge. Die an Hunden ausgeführten Verss. ergaben, dafs unter normalen Verhältnissen bei gleichmäfsiger Nahrung die Indigoausscheidung und die Ausscheidung der Ätherschwefelss. nicht konstant sind, und dafs das Verhältnis zwischen Indikan und Ätherschwefelss. ebenfalls nicht konstant ist. Sie zeigen, dafs die Verfütterung von Indol — 1 g bewirkt beim mittelgrofsen Hunde bereits Vergiftungssymptome — das Indikan des Harnes vermehrt, aber nur etwa entsprechend der Hälfte der Menge des verfütterten Indols, und in höherem Grade die Ausscheidung der Ätherschwefelss. steigert. Jedoch entspricht auch nicht die Menge der Ätherschwefels. vollständig der Menge des verfütterten Indols. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 557—74. 10/7. [8/6.] Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) Siegfried.

Wl. Gulewitsch, *Über das Verhalten des Trypsins gegen einfachere chemische Verbindungen. I. Mitteilung.* Es sollte untersucht werden, ob und welche einfachen Verbb. durch Trypsin gespalten werden, in der Absicht, hierdurch einen Einblick in

den Mechanismus der Trypsinverdauung und die Art der Bindung der Gruppen im Eiweißmolekül zu gewinnen. Die verwendeten Trypsinpräparate waren frei von dem fettspaltenden Enzym. Vf. beobachtet, daſs die alkal. Trypsinlsgg. beim Erwärmen auf Körpertemperatur ohne Ggw. von Fibrin wesentlich an Wirksamkeit verlieren. Es wurden auf ihr Verhalten gegen Trypsin geprüft: Phenetol, Äthylanilin, carbanilsaures Äthyl, Phenacetin, Diphenylharnstoff, Sulfocarbanilid, Acetylharnstoff, Biuret, Acetanilid, o-Acettoluid, Sulfanils., Hippurs., Phenyläthelglykols., o-Acetylamidobenzoës., Salol, Essigsalicyls., p-Diacetylamidophenol, Salicylsäureanilid, Acetylphenylhydrazin. Alle Verss. gaben negatives Resultat. Nur p-Diacetylamidophenol spaltete mit wirksamen Trypsinlsgg. mehr Essigs. ab als mit Natriumcarbonat allein. Vf. spricht aber über die Zersetzbarkeit dieser Verb. sein Urteil mit Reserve aus, da die Substanz schon beim Digerieren mit Soda allein merklich zers. wird. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 540—56. 18/7. [4/6.] Marburg. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

C. Virchow, *Über den Verbleib des Phytosterins im Tierkörper bei der Verfütterung von Baumwollsamenöl.* Die Frage, ob ein in Schweineschmalz aufgefundenes Phytosterin auch auf anderem Wege, als dem der Fälschung, nämlich durch Verfütterung von phytosterinhaltigem Material, in das Fett des Tieres gelangt sein könne, ist von groſser praktischer Bedeutung. Nach analogen Beobachtungen bei Verfütterung von Rüböl, Palmöl, namentlich nach den Verss. von BAUMERT und FALKE (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **1**. 665; C. **98**. II. 1108) ist die Möglichkeit hierfür vorhanden. Vf. hat an Hunden und Schweinen Fütterungsverss. mit Baumwollsamenöl gemacht, deren Anordnung genau mitgeteilt wird. Das Ergebnis derselben ist dahin zusammenzufassen, daſs Phytosterin nicht in das tierische Fett übergeht, wiewohl als Folge der Fütterung oxyfettsaure Glyceride in das tierische Fettgewebe übertreten. Mithin ist der Nachweis von Phytosterin in Schweineschmalz immer ein vollwichtiger Beweis einer Verfälschung desselben mit Pflanzenölen.

Die Arbeit enthält ferner die Ergebnisse der *krystallographischen Untersuchung* von **Tietze** über *Cholesterin* und *Phytosterin*. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **2**. 559 bis 575. Juli. Berlin.) WOY.

A. Albu, *Zur Lehre vom Eiweiſsstoffwechsel.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. teilt, veranlaſst durch die Arbeiten von BLOCH und CASPARI (S. 216) seine Erfahrungen mit dem SIEBOLD'schen Caseon (Milcheiweiſs) mit; die betreffenden Verss. haben ihm neue Beiträge zur Lehre des Eiweiſsstoffwechsels bei chronischer Unterernährung geliefert. Das Caseon war im stande, bei Patienten erwähnter Art nicht nur den Eiweiſsbestand zu erhalten, sondern sogar zu dessen Aufbesserung erheblich beizutragen. Seine Resorption im Darme erfolgte in gleichem Maſse, wie das Nahrungseiweiſs, oder noch vollständiger. Als wesentlichstes Resultat wurde festgestellt, daſs Kranke der gekennzeichneten Gattung durch eine regelmäſsige Ernährung mit erhöhter Eiweiſszufuhr fortdauernd so viel Eiweiſs im Körper zurückhalten, daſs die Versuchspersonen bis zum Ende der Unters. überhaupt nicht in das N-Gleichgewicht kamen. Auffallend war dabei noch, daſs dem fortgesetzt starken Eiweiſsansatz die Gewichtszunahme des Körpers keineswegs eine entsprechend hohe war. (Fortschr. Mediz. **17**. 505—8. 28/6. Berlin.) PROSKAUER.

M. Nencki u. **J. Zaleski**, *Über das Verhalten des Benzoyl- und des Calciumsuperoxyds im Verdauungskanal des Menschen und des Hundes.* Um die Gärungsvorgänge im Darm bei Ggw. von Sauerstoff erforschen zu können, sollte in den Darm eine Substanz, die dort als Sauerstoffentwickler funktionieren würde, eingeführt werden. Als solche erwies sich das Benzoylsuperoxyd geeignet, das im Darme als Säureester des Wasserstoffsuperoxyds durch den pankreatischen Saft in Benzoës. und Sauerstoff gespalten wird. Vff. stellen das *Benzoylsuperoxyd* auf folgende Weise mit

guter Ausbeute dar: 20 g Natriumsuperoxyd werden in 150—200 ccm auf 0° abgekühltem W. gelöst, zu der Lsg. wird in kleinen Portionen unter fortwährendem Schütteln und Abkühlen 50 g Benzoylchlorid zugesetzt. Nach einer Viertelstunde wird der weifse Krystallbrei abfiltriert, gewaschen und aus h. A. umkrystallisiert. Benzoylsuperoxyd, an Hunde verfüttert, wird nach der Zerlegung im Darme in Benzoës. und Sauerstoff als Hippurs. im Harne ausgeschieden. Die Verfütterung von Benzoylsuperoxyd hatte keinen Einflufs auf die Ausscheidung der Ätherschwefelsäuren, des Phenols u. Indikans. Da die Spaltung des Benzoylsuperoxyds im Darme namentlich bei gröfseren Dosen keine vollkommene ist, gelingt es, durch Verfütterung von Benzoylsuperoxyd nur geringe Mengen Sauerstoff in den Darm einzuführen, so dafs der Einflufs desselben auf die Fäulnisvorgänge im Darme nicht merklich wird. Phtalylsuperoxyd wird nur in sehr geringen Mengen im Darme gespalten, es wurde aber selbst in Dosen von 5 g von Hunden ohne Schaden vertragen.

Calciumsuperoxyd wird sowohl durch den Magensaft als pankreatischen Saft unter Freiwerden von Sauerstoff zerlegt. Es verminderte, an Hunde verfüttert, die Darmfäulnis jedenfalls durch den naszierenden atomistischen Sauerstoff. Das Calciumsuperoxyd, das von der Firm Dr. F. v. Heyden Nachfolger unter dem Namen *Gorit* in den Handel gebracht wird, ist selbst in gröfseren Dosen ungiftig und erwies sich nach Verss. von Roszkowski namentlich bei Dyspepsia acida der Kinder als vorzüglich wirksam. (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 487—506. 18/7. [29/5.].) Siegfried.

Waldvogel, *Woraus und wo entsteht das Aceton?* Nach den Unterss., welche Vf. angestellt hat, ist die Annahme, dafs Eiweifs der Nahrung oder des Körpers bei seinem Zerfall Aceton liefere, nicht zutreffend. Thyreoideaeinwirkung hatte keine Vermehrung der Harns., wohl aber eine solche bezüglich der Acetonmenge im Gefolge. Kohlehydrate wirkten hemmend auf die B. von Aceton, wenn man dieselben per os, nicht wenn man sie subkutan einverleibt. Dagegen konnte bei einem Hungernden, bei zwei nur mit Eiweifs ernährten Menschen und bei Diabetes durch Einverleibung von Fett per os eine deutliche Vermehrung des Acetons festgestellt werden; subkutan verhielt sich das Fett nicht in nämlicher Weise. Kaninchen und Hunde schieden ganz andere Zerfallsprodukte des Fettes aus, als der Mensch. Das Gesagte trifft ferner für Acetessigs. und β-Oxybutters. zu; in welcher Oxydationsstufe das zerfallene Fett ausgeschieden wird, darüber entscheidet in erster Linie die Oxydationskraft des Organismus. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **20**. 729—31. 15/7. Göttingen. Chem. Lab. med. Klin.) Proskauer.

E. Rost, *Über das Schicksal des o-Oxychinolins und über die Ausscheidung der gepaarten Schwefelsäuren im Harn des Hundes; nebst einem Anhang über die Zusammensetzung des Chinosols.* Die Ergebnisse der Unterss. am Hunde lassen sich dahin zusammenfassen, dafs einer Paarung mit Schwefels. das o-Oxychinolin und das Oxychinolinsulfat, wahrscheinlich auch das Chinolin selbst, unterliegen. Durch Abstumpfen der Magensalzs. während der Verdauungsperiode steigt die Menge der gepaarten Schwefelss. im Harn an. Die Darmfäulnis wird also auch beim Hunde von der Magensalzs. in ihrer Gröfse beeinflufst. Bei vollkommener Nahrungsentziehung sinkt im Laufe von 12 Tagen die Menge der Ätherschwefelss. ganz beträchtlich ab, erreicht aber niemals den Wert 0.

Nach den Unterss. von Sonntag scheint das Chinosol ein Gemenge von Oxychinolinsulfat u. Kaliumsulfat zu sein. (Arbb. Kais. Ges.-A. **15**. 288—301.) Prosk.

E. Gautrelet, *Die Egole, neue allgemeine Antiseptica.* Mit dem Namen *Egole*, speziell *Phenegol, Kresegol* u. *Thymegol*, bezeichnet Vf. die Quecksilber-Kaliumverbb. der o-Nitrophenol-, -kresol- und -thymol-p-sulfoss., die er erhielt, indem er beim Nitrieren der Phenol-p-sulfonate die o-Nitrophenol-p-sulfoss. eine gewisse Menge Hg

(auf je 1 Atom Phenol $^1/_2$ Atom Hg) aufnehmen liefs. Es sind sehr beständige Verbb., in denen das Hg nur durch Glühen mit Natronkalk oder durch Erhitzen mit $KClO_3$ und HCl nachgewiesen werden kann, zers. sich beim Glühen zuerst zu Merkurirhodanat und schliefslich zu Quecksilbersulfid, werden durch $FeSO_4$ zu farblosen Amidosalzen reduziert, verbinden sich mit J, desgleichen mit As (je 1 Atom auf 1 Atom Phenol). Rotbraune Pulver, die sich aus stark verd., alkoh. Lsg. schwer in Form rhombischer Krystalle abscheiden, sll. in W., unl. in A.; die wss. Lsgg. sind neutral, geruch- u. geschmacklos, weder ätzend, noch reizend, koagulieren nicht Albumin, werden durch organische Substanzen nicht zers., fällen aber die Toxine. Die Egole sind weder flüchtig, noch brennbar, noch explosiv, sie sind nicht giftig, da erst Gaben von 2 g pro Kilogramm Körpergewicht, subkutan angewendet, tödlich wirken; in den Magen gebracht, wirken sie brechenerregend. Die Ausscheidung der Egole aus dem Körper erfolgt äufserst schnell. Die Egole sind starke Bakteriengifte; die Mikroben gehen in einer $4^0/_{00}$ Lsg. zu Grunde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 113—14. [10/7.*].) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Th. Weyl, *Keimfreies Trinkwasser mittels Ozon.* VAN ERMENGEM, CALMETTE u. a. (Ann. Inst. Pasteur **13**. 344; C. **99**. I. 1253) haben bereits gezeigt, dafs man mittels geeigneter Vorrichtungen zur Erzeugung grofser Mengen Ozon Flufswasser, das sehr reich an organischen Stoffen und Keimen ist, genügend sterilisieren kann. Vf. hat gleiche Verss. bei SIEMENS und HALSKE mit einem daselbst konstruierten Ozonisator angestellt u. konnte die Angaben seiner Vorgänger bestätigen. 3—4 mg Ozon waren im stande, nach ca. 20 Min. langer Einw. alle (3 Millionen) Keime in 500 ccm W. zu vernichten. Die mitgeteilten Verss. zeigten ferner, dafs das Ozon (O_3) eine Entwickelungshemmung hervorruft, dafs der Durchgang von 13,8 mg O_3 800 ccm Wasser mit einem Keimgehalt von 1250 zu sterilisieren vermag, u. dafs das durch W. geleitete Ozon zum allergröfsten Teil unverbraucht das sterilisierte W. verläfst und daher noch zur Sterilisierung weiterer Quantitäten W. ausnutzbar ist.

Nach DIBDIN vorgereinigte Abwässer liefsen sich nur mit grofsen Mengen Ozon sterilisieren, selbst wenn diese Abwässer nur geringe Mengen organische Substanz enthielten. Ähnlich wie WEBSTER dies that, liefs Vf. Ozon bei Ggw. von Eisen auf sogen. Dibdinfiltrate einwirken, wodurch aus denselben noch $89^0/_0$ der organ. Stoffe entfernt wurden, u. das W. sich als sterilisiert erwies. Moorige, d. h. Huminsubstanz enthaltende WW. liefsen sich durch Eisen + Ozon entfärben. (Unterzeichneter möchte hierzu bemerken, dafs es ihm schon vor zwei Jahren gelungen ist, mittels schwacher elektrischer Ströme unter Anwendung von Eisenpolen aus gelb- bis braungefärbten sogen. Huminwässern die Huminss. sofort zu entfernen und daher das W. völlig zu entfärben; dieses Verf. ist sogar auf seine Veranlassung von einer Stadt, die ein humusgefärbtes W. für ihre Versorgung nutzbar machen wollte, mit Erfolg ausprobiert worden. Da man aber schliefslich farbloses W. fand, wurde von einer Verwertung des Verf. Abstand genommen. In sehr leichter Weise läfst sich übrigens W. dieser Art mittels Filtration durch Filterkohle, namentlich leicht durch die sog. DEGENER'sche Cellulosekohle entfärben. Diese Methode ist in praxi angewendet.)

Vf. legt dar, wie er sich ein Ozonwasserwerk angelegt denkt, und führt die hygienischen und sonstigen Vorzüge eines solchen vor den jetzt üblichen Sandfiltern an. (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. I. **26**. 15—32. 8/7. Berlin.) PROSKAUER.

Carl Flick, *Raumdesinfektionsversuche mit dem Lingner'schen Desinfektionsapparate.* Die praktische Anwendung des App. (Pharm. Centr.-H. **39**. 633; Dtsch. med. Wchschr. **24**; C. **98**. II. 135; **99**. I. 135) erfordert eine geeignete Abdichtung;

eine solche mit Lehm ermöglicht die Anwendung auch bei bewohnten Nebenräumen und unter minder günstigen baulichen Verhältnissen. Bei der Glykoformaldesinfektion wirkt das Formaldehyd wesentlich in Gasform; die Wirkung des Verf. wird durch die genaue Abdichtung auch in bezug auf Tiefenwirkung wesentlich gesteigert. Die Wirkung in Hohlräumen und Spalten wird weniger durch die Dimensionen derselben, als durch die physikalische Beschaffenheit der sie einschliefsenden Wände bedingt (Porosität, chemische Bindung des Formaldehyds). Die völlige Sterilisation von Polstern und Matratzen ist innerhalb eines Zeitraumes von 7 Stdn. nicht zu erreichen. Die bei 5-stünd. Einw. erzielte Tiefenwirkung ist jedoch hinreichend, um ein gefahrloses Hantieren mit denselben behufs einer event. weiteren Desinfektion (durch Wasserdampf) zu ermöglichen. (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. I. **26**. 67—79. 15/7. Graz.) PROSKAUER.

E. Pfuhl, *Beitrag zur Praxis der Formaldehyddesinfektion im Felde.* Vf. hat mit dem sogen. Breslauer App. (FLÜGGE, Z. Hyg. **29**. 276; C. **99**. I. 441) gute Desinfektionsresultate erzielt und bestätigt daher die Angaben von FLÜGGE über die Einw. des damit entwickelten Formaldehyds auf ausgelegte Testobjekte. Gleich günstig waren die Resultate, als der Formaldehyd von aufsen durch das Schlüsselloch in das Zimmer hineingeleitet wurde. Schliefslich wurde auch durch einen Vers. erwiesen, dafs eine Lsg. von Paraformaldehydpastillen in erwärmtem W. bei der Verdampfung im Breslauer App. ebenso gut desinfizierte, wie eine entsprechende Menge von verd. Formalin. (Deutsche Militärärztl. Z. **28**. 321—30. Hyg. chem. Lab. Kaiser Wilhelms-Akad. Berlin.) PROSKAUER.

Eugen Götze, *Doppelte Sandfiltration für zentrale Wasserversorgung.* Vf. teilt seine Erfahrungen über die von ihm angegebene Doppelfiltration von Oberflächenw., welche in Bremen im Grofsen ausgeführt wird, mit. Vor allen Dingen wurden bakteriologische Unterss. gemacht, und diese zeigen, dafs durch die Nachfiltration eine ganz bedeutende Abnahme des Keimgehaltes stattfindet. Vf. schildert die Hauptvorteile des genannten Verf., welches in der That einen Fortschritt in der Filtrationstechnik bedeutet. (Arch. Hyg. **35**. 227—51. Bremen.) PROSKAUER.

Teïsi Mazuschita, *Über die Bakterien in besprengtem und nicht besprengtem Strafsenstaub.* Vf. beschreibt zunächst die im Strafsenstaub vor und nach dessen Besprengung aufgefundenen Bakterienarten. Der dem besprengten Strafsendamm entnommene Staub enthielt mehr als das Doppelte an Bakterien, wie der unbesprengte Staub. Die Bakterien in besprengtem und unbesprengtem Staub sind zum Teil verschieden. Die wenigen pathogenen Bakterienarten, besonders Eitererreger, verhielten sich in beiden Staubarten gleich. Sie widerstehen u. a. lange Zeit dem Sonnenschein. Vf. beurteilt die Besprengung der Strafsen vom hygienischen Standpunkte aus insofern ungünstig, als die Zahl der im Staub lebenden Bakterien, worunter verschiedene pathogene Arten sind, nach der Besprengung um mehr als das Doppelte zunimmt. Aus gewissen anderen hygienischen Gründen befürwortet er auch wieder das Besprengen der Strafsen, welches in geeigneter Weise zu bewerkstelligen sei. (Arch. Hyg. **35**. 252—83. Hyg. Inst. Freiburg i/B.) PROSKAUER.

R. Scherpe, *Die chemischen Veränderungen des Roggens und Weizens beim Schimmeln und Auswachsen.* Schimmeln und Auswachsen sind die gewöhnlichsten Arten des Verderbens von Getreide. Es wurde versucht, die hierbei an Roggen und Weizen eintretenden Stoffverluste überhaupt, sowie den Verlust an Nährstoffen insbesondere zu ermitteln unter Berücksichtigung eines schwächeren u. stärkeren Verderbens, ferner festgestellt, welche Bestandteile, bezw. chemischen Konstanten sich auch bei schwächerem Verderben in erheblicherem Grade verändern. Als Material

diente von Roggensorten ein norddeutscher Roggen mit 1,369% N, ein amerikanischer mit 1,885% N, ein südrussischer mit 2,174% N, von Weizensorten ein rheinischer Weizen mit 1,870% N, ein südrussischer mit 2,208% N und ein argentinischer mit 2,264% N. Bestimmt wurden die Veränderungen des Gewichtes der Trockensubstanz, die Gewichtsveränderungen des Stickstoffs, der Stärke nebst den diastaselöslichen Kohlehydraten, der Pentosane, des Zellstoffs, des Fettes u. der Ätherextraktivstoffe, ferner die Veränderungen der Acidität, des Ammoniaks, der wasserlösl. Substanz, deren Stickstoff- und Aschengehalte, der wasserlösl. Kohlehydrate, des Reinproteïnstickstoffs, des Fettes und Ätherextraktes.

Zur Bereitung des verschimmelten Getreides wurden je 4 kg mit Penicillium glaucum besäet und in einer Holzkiste in mäſsig feuchtem Zustande bei öfterem Mischen gehalten. Die nur mäſsig verschimmelten Proben unterschieden sich nach dem Trocknen äuſserlich nicht von gesundem Getreide, an ihnen machte sich aber ein schwacher Malzgeruch bemerkbar. Ihr Mehl würde für den menschlichen Genuſs noch brauchbar gewesen sein. Stärker verschimmelte Proben zeigten gemahlen eine hellbräunliche Farbe und einen unangenehmen Geruch, so daſs höchstens eine Verwendung als Viehfutter noch möglich gewesen wäre. Die Bereitung des ausgewachsenen Getreides wurde in flachen Holzkisten unter möglichster Durchlüftung, gleichmäſsiger Feuchtigkeit und hinreichender Belichtung im Sommer vorgenommen. Das Getreide wurde verschieden weit auswachsen gelassen, teils mit 3—4 mm langen Keimen und 5 mm langen Wurzelfasern, teils mit 5 mm Keimen und 1—2 cm Wurzelfasern.

Der Substanzverlust u. der Verlust an Nährstoffen beim Schimmeln betrug bei geringerem Grade nur wenige Prozente, 3,0—6,6%. Stärkeres Schimmeln bedingt bedeutenden Substanzverlust, bei den drei Roggenproben durchschnittlich 45%, dem Weizen 32%. Ein Verlust an diastaselösl. Kohlehydraten war bei schwach verschimmeltem Getreide nicht nachweisbar. Bei stärkerem Schimmeln erleiden alle Bestandteile in ziemlich gleichem Maſse Gewichtsverminderung, nur N und Zellstoff verhalten sich anders. Eine verhältnismäſsig groſse Menge N geht schon bei schwachem Schimmeln verloren, teilweise sicher mit durch Auswaschen, für Roggen durchschnittlich 6%, für norddeutschen Weizen 4%, die anderen Weizensorten 0,7%. Stärker verschimmelter Roggen verlor 7—17% N, Weizen 2,5—10%. Der Zellstoff reichert sich dagegen an.

Schwaches Auswachsen des Getreides bis zu einem Grade, daſs die Körner noch als zulässige Beimischung zu Handelsware gelten können, hat einen Substanzverlust bei Roggen von 4—5%, bei norddeutschem Weizen 5%, den stickstoffreicheren Weizen von 1% zur Folge. Bei weitergehendem Auswachsen steigt der Verlust bei Roggen auf 8—12%, bei den letzten beiden Weizensorten bis 3%. Die Bestandteile des Getreides werden ziemlich gleichmäſsig vermindert, auſser Zellstoff. Der beobachtete N-Verlust betrug für schwach ausgewachsenen Roggen 5,5—9%, für stark ausgewachsenen 7—10%. Der stickstoffärmere norddeutsche Weizen verlor schon im ersten Stadium 8% des N, die anderen Weizensorten auch bei starkem Auswachsen nur bis 1%. Der N-Verlust läſst sich nur auf Auswaschung zurückführen.

Als chemische Umwandlungen beim Schimmeln machten sich in dem Maſse, wie sich die Beschaffenheit des Getreides verschlechterte, eine Erhöhung der Acidität geltend, welche schon bei geringem, an äuſseren Merkzeichen nicht leicht erkennbarem Grade des Verderbens von demjenigen des guten Getreides wesentlich verschieden war. Der NH_3-Gehalt ist erst in stark verschimmeltem Getreide erheblich höher, als der des gesunden. Der Gehalt an wasserlösl. Stoffen ändert sich nur unwesentlich, die wasserlösl. N-Substanz vermehrt sich im allgemeinen nur beim Weizen, der Aschengehalt der wasserlösl. Substanz nimmt nur unwesentlich zu. Der Gehalt an wasserlösl. Kohlehydraten erhöht sich beim Roggen im ersten Stadium

des Verschimmelns, geht dann bedeutend zurück, während beim Weizen nur eine schwache Zunahme bemerkt wurde. Das Reinproteïn nimmt erst etwas zu, verringert sich dann durch Zerfall der Proteïnstoffe. Fett u. Ätherextrakt vermindern sich in erheblicherem Grade erst bei stärkerem Verschimmeln.

Chemische Umwandlungen beim Auswachsen. Die Acidität erhöht sich stets, besonders stark beim Weizen, vermutlich durch gleichzeitige Bakterienentw. bedingt. NH_3 verändert sich nicht erheblich. Der Gehalt an wasserlösl. Stoffen nimmt regelmäſsig zu u. ist bereits in schwach ausgewachsenem Getreide, besonders bei Weizen, von dem in gesundem erheblich verschieden. Die wasserlösl. N-Substanz nimmt nur wenig zu, ebenso der Aschengehalt der wasserlösl. Substanz. Der Gehalt an wasserlöslichem Kohlehydrat erhöht sich schon bei schwachem Auswachsen beträchtlich, besonders bei Weizen. Die auf Reinproteïn entfallende Menge des Gesamt-N verringert sich beim Roggen, deutlich allerdings erst bei stärkerem Auswachsen. Abgesiebtes Mehl läſst diese Veränderung leichter erkennen. Regelmäſsigkeiten in den Veränderungen des Fettgehaltes lieſsen sich nicht erkennen.

Als chemische Verfahren bei der Unters. von Roggen u. Weizen auf Verdorbensein durch Schimmeln oder Auswachsen würden sich eignen: Bestimmung der Acidität, des Gehaltes an wasserlösl. Substanz, an wasserlösl. Kohlehydraten, jedoch nur unter der Voraussetzung, daſs bei allen Roggen- und Weizensorten von gesunder Beschaffenheit für die genannten drei Bestimmungen innerhalb enger Grenzen schwankende Mittelwerte bestehen, wie solche bei den bearbeiteten Sorten gefunden wurden, auf Trockensubstanz berechnet bei:

	Roggen	Weizen
Acidität als Milchsäure	0,05—0,07%	0,03—0,045%
Wasserlösl. Substanz	17—21%	10—15%
Wasserlösl. Kohlehydrate	ca. 6,5%	3,0—3,5%

(Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **2**. 550—58. Juli. Chem. Lab. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes.) Woy.

Brandl und **Scherpe**, *Über zinkhaltige Äpfelschnitte nebst Versuchen über die Wirkung des äpfelsauren Zinks.* Vff. geben eine Zusammenstellung der in der Litteratur verzeichneten Ergebnisse bei Feststellung des Zinkgehaltes in Dörräpfeln, besprechen die Darst. der letzteren, die Verff. zur Bestimmung des Zinks in ihnen. Bei ihren Unterss. haben die Vff. die P_2O_5 durch Eindampfen der salpetersauren Asche mit Sn und rauchender HNO_3 entfernt, aus der salpetersauren Lsg. das Sn durch H_2S gefällt, dann zunächst aus dem durch Natriumacetat essigsauer gemachten Filtrat das Fe durch Kochen als basisches Acetat und schlieſslich das Zn als ZnS mittels H_2S abgeschieden.

Es wurden Verss. angestellt, um zu erfahren, ob bei längerer Einverleibung von äpfelsaurem Zink Gesundheitsstörungen auftreten, dann wie viel von dem gereichten Zn täglich mit dem Kot wieder ausgeschieden oder in den Organen abgelagert werden. Von den gereichten Zinksalzen konnten nach den analytischen Befunden nur geringe Mengen zur Resorption gelangt sein. Das äpfelsaure Zink schlieſst sich in seinen Wirkungen auf den Organismus den bereits zum inneren Gebrauch therapeutisch verwendeten Zinksalzen, dem Acetat, Laktat u. Valerianat, an. Sie wirken auf die Schleimhäute zusammenziehend. In mäſsigen Mengen wird das Malat gleich den genannten Salzen längere Zeit gut vertragen. In den meisten Fällen wird der Genuſs zinkhaltiger Äpfelschnitte Gesundheitsstörungen nicht verursachen, doch ist immerhin in Rücksicht auf die wechselnde Gröſse des Zinkgehaltes Vorsicht geboten.

Im Anschluſs hieran werden noch die Verss. von **Jacobj**, die im Gesundheitsamt ausgeführt wurden, *„über die Gesundheitsschädlichkeit des Zinks, und zwar beurteilt*

nach Versuchen über den Verbleib der intravenös einverleibten Salze" mitgeteilt. Diese Verss. bestätigten die Befunde BRANDL's und ergaben, daſs überhaupt nach Einführung von Zinksalzen in den Magen, sofern dieselben nicht eine Schädigung der Schleimhaut durch Ätzung bedingen, gröſsere Mengen in das Blut nicht überzugehen vermögen. (Arbb. Kais. Ges.-A. 15. 185—211. Berlin.) PROSKAUER.

E. Polenske, *Chemische Untersuchung von zwei amerikanischen Konservierungsmitteln für Fleisch und Fleischwaren.* Das eine dieser Mittel, *Zanzibar-Carbon*, ist ein schwarzbraunes, schwach süſslich und zugleich nach Rauch riechendes Pulver, welches sich in W. mit tiefbrauner Farbe löst. Das mit äth. Ölen schwach parfümierte Präparat besteht aus ca. 75 % Kochsalz und 25 % eines Teerfarbstoffes (Bismarckbraun, Vesuvin). — Das zweite Konservierungsmittel, *Freeze-em*, ist ein trocknes, hellrosa gefärbtes, in W. mit alkal. Rk. l. Pulver, der Hauptsache nach aus wasserfreiem Natriumsulfit mit 15,6 % Natriumsulfat bestehend. Der rote Farbstoff ist wahrscheinlich zum Verdecken der Lsg. bestimmt u. gleicht in seinem Verhalten dem Tropäolin 00. (Arbb. Kais. Ges.-A. 15. 365—66.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

S. L. Penfield und **C. H. Warren**, *Über die chemische Zusammensetzung des Parisits und ein neues Vorkommnis desselben in Ravalli Co., Montana.* In einer weiſsen, feinkörnigen, mit dem Fingernagel leicht zu Pulver zerdrückbaren, in der Hauptsache aus Si, Al, Ca u. wenig Alkalien bestehenden M., die einem zersetzten Rhyolith oder Trachyt ähnelte, deren Natur aber nicht ganz sichergestellt werden konnte, waren Pyrit- u. Parisitkrystalle verstreut, wobei die letzteren mitunter mehr oder minder über jene hinweggewachsen waren. Die zahlreichen, bis 1 mm dicken und 10 mm langen Parisitkrystalle stellten hexagonale, aus aufeinander gestellten Pyramidenstümpfen aufgebaute Säulen dar, welche am Ende durch eine etwas gröſsere Pyramide abgegrenzt wurden. Von den beobachteten Formen $\{12\bar{2}0\}$, $\{20\bar{2}3\}$, $\{20\bar{2}1\}$, $\{11\bar{2}1\}$ und $\{10\bar{1}0\}$ (?) ist das erste Prisma neu. Für die chemische Analyse wurde thunlichst reines Material verwendet, doch mochten die Verunreinigungen an Pyrit und in den Spältchen sitzendem Quarz immerhin reichlich 6 % ausmachen. Das Mineral wies eine gelblichbraune Farbe auf. Auſser dem Parisit von Montana (1.) wurde zum Vergleich der sehr reine vom Muso Valley analysiert:

	CO_2	F	Ce_2O_3	$(La, Di)_2O_3$	CaO	Fe_2O_3 [1])	Na_2O
1.	22,93	5,90	26,14	28,46	10,98	0,80	0,69
2.	24,22	6,82	30,67	29,74	10,70	0,20	0,20

	K_2O	H_2O	Beimengung [2])	Summe	O = 2F	Summe
1.	0,19	0,26	6,13	102,48	2,48	100,00
2.	0,10	—	—	102,65	2,87	99,78.

[1]) Pyrit (?). — [2]) Aus der Differenz.

Bei 1. D. 4,128, bei 2. D. 4,302. Die Analyse 2 führt auf das Verhältnis CO_2 : F : $(Ce,La,Di)_2O_3$: CaO sehr nahezu gleich 3 : 2 : 1 : 1. Bezeichnet man die Cergruppe mit R und nimmt an, daſs dieselbe mit F zu einem zweiwertigen Radikal vereinigt ist, so bildet der Parisit ein Doppelcarbonat, $2(RF)CO_3 + CaCO_3$ oder $(RF)_2 \cdot Ca(CO_3)_3$. Dieser Formel geben die Vff. den Vorzug vor der GROTH'schen, nach der F an die Cergruppe u. an Ca gebunden sein, also eine doppelte Rolle spielen würde. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 8. 21—24. Sheffield. Scientific School.) HAZARD.

J. H. van't Hoff u. **H. M. Dawson**, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Staſsfurter Salzlagers.*

XIV. Einflufs des Drucks auf die Tachhydritbildung. (Forts. von S. 76.) Die meist charakteristische Folge von Temperatur und Druck ist das Auftreten ganz neuer Körper, indem die durch genannte Faktoren geänderten Löslichkeitsverhältnisse beim Überschreiten gewisser Grenzen Übersättigung an neuen, alsbald sich bildenden Substanzen veranlassen. Naturgemäfs fällt jetzt das Hauptgewicht auf die früher bei 25° und Atmosphärendruck nicht auftretenden Substanzen: Kieserit, Löweït, Kainit und Langbeinit. Da in den Salinen von Besançon 1,35 m unter der Oberfläche Temperaturen von 62° gemessen wurden, und im Stafsfurter Lager mit einer Maximaltiefe von 1500 m zu rechnen ist, so sind Temperatur- und Druckschwankungen gegenüber den früher vorhandenen Bedingungen von ca. 40°, bezw. 180 Atmosphären zu berücksichtigen. Um festzustellen, ob dem Druck oder der Temperatur der wesentliche Einflufs zukommt, ermittelten die Vff., wie beim Tachhydrit die Bildungstemperatur durch den Druck beeinflufst wird. Der Tachhydrit wurde gewählt, weil dessen B. aus den Einzelsalzen nach:

$$CaCl_2 \cdot 6H_2O + 2MgCl_2 \cdot 6H_2O = (MgCl_2)_2Ca \cdot 12H_2O + 6H_2O$$

bei der so leicht zugänglichen Temperatur von etwa 22° vor sich geht. Mit Hilfe des Manokryometers und des Beckmann-Thermometers wurde festgestellt, dafs die Temperatur der Tachhydritbildung durch eine Atmosphäre Überdruck im Mittel um 0,017° steigt. Dieser Einflufs des Druckes ist dem auf F. an die Seite zu stellen, der in den extremsten Fällen bei W. 0,0073°, bei Paraffin 0,035° beträgt. Beim Tachhydrit liegt also gerade ein mittleres Verhältnis vor. Hiernach ist also der Einflufs der Temperatur in die erste Linie zu stellen; dabei handelt es sich, wie oben bemerkt, um mögliche Differenzen von über 40°, während die in Betracht kommenden 180 Atmosphären Maximaldruck nur einer Verschiebung von etwa 180·0,017° = 3° entsprechen würden. (Sitzungsber. Kgl. preufs. Akad. Wiss. Berlin **1899**. 557—62. 15/6.) Hazard.

E. Ludwig und **Th. Panzer**, *Über die Schwefeltherme von Deutsch-Altenburg.* Die Therme liegt ca. 4 km südöstlich von Wien, besitzt (bei 50° Lufttemperatur) eine Temperatur von 239° C. u. liefert ein klares, intensiv nach H_2S riechendes W., das sich beim Stehen unter Abscheidung von Schwefel trübt. In Spuren fanden sich im W. Cs, Rb, Ba, Fe, Mn, unterschweflige S., N_2O_5, TiO_2 u. Ameisens.; $D^{18,7^0}$. 1,00289. — 10000 g W. enthielten:

K_2SO_4	1,000 g	$CaCl_2$	7,540 g	Al_2O_3	0,006 g
Na_2SO_4	10,308 „	$CaBr_2$	0,055 „	SiO_2	0,376 „
Na_2BO_3	0,253 „	CaJ_2	0,007 „	Organ. C . . .	0,086 „
Na_2HPO_4 . . .	0,004 „	$Ca(HS)_2$ . . .	0,145 „	CO_2, halbgeb. .	2,131 „
NaCl	10,126 „	$CaCO_3$	1,102 „	CO_2, frei . . .	1,406 „
LiCl	0,019 „	$SrSO_4$	0,147 „	H_2S, frei . . .	0,555 „
NH_4Cl	0,097 „	$MgCO_3$	3,142 „	Sa. d. festen Stoffe	34,327 „

Neben den in der Tabelle aufgeführten Gasen war noch N vorhanden. — Die Quelle gehört zu den Schwefel-Kochsalzthermen vom Typus derjenigen in Aachen u. des Herkulesbades bei Mehavia. (Wien. klin. Wchschr. **12**. 708—10. 29/6. Wien.) Proskauer.

E. Cohen, *Über das Meteoreisen von Quesa, Provinz Valencia, Spanien.* Das Eisen fiel am 1. Aug. 1898 abends 9 Uhr, wog 10070 g u. war von breit keilförmiger Gestalt mit den gröfsten Dimensionen von 18 und 23 cm. Es ist ein oktaedrisches Eisen, wahrscheinlich von mittlerer Lamellenbreite. Da Peset 18,38 % Ni + Co, eine für Oktaedrite zu grofse Menge, gefunden hatte, führte Vf. eine neue Analyse aus und erhielt:

Fe	Ni + Co	P	Summe
88,73	10,85	0,15	99,73,

also eine für Oktaedrite normale Zus., deren Ni + Co allerdings der Angabe oben entgegen mehr auf feine Lamellen schließen lassen würde. Auf Grund einer gar zu winzigen, wohl der peripheren Veränderungszone entstammenden Probe hat Vf. das Eisen früher zu den Ataxiten gerechnet. Entstammte diese Probe wirklich der Peripherie, so ist interessant, daſs dieselbe erheblich nickelärmer war als der Kern, während man, da Eisen leichter flüchtig ist als Nickel, das Gegenteil erwarten sollte. (Mitt. a. d. naturw. Ver. für Neu-Vorpommern u. Rügen **31**. 50—66.) HAZARD.

Analytische Chemie.

G. Bruhns, *Ein neuer aichungsfähiger Polarisationsapparat mit der Skala auf dem Quarzkeil selbst.* Die bisher gebräuchlichen App. sind einer gewissen Veränderlichkeit unterworfen, welche bedingt ist durch die von einander unabhängigen Veränderungen der einzelnen Konstruktionsteile. Namentlich veränderlich sind die Skalen u. deren relative Verschiebung gegen den zugehörigen Quarzkeil infolge der Einflüsse der Temperatur und zum Teil auch des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft. Vf. hat diesen Übelständen abgeholfen, indem er die Skala auf dem Quarzkeil des App. selbst eingeritzt oder eingeätzt hat. Da von dem Winkel des Keiles, der praktisch als völlig unveränderlich angesehen werden kann, die Länge der Skala allein abhängt, so genügt eine einmalige vergleichende Prüfung des Keiles mit seiner eingeritzten Skala, mit Hilfe von wissenschaftlich genauen Instrumenten, um für immer die unveränderlichen eventuellen Fehler der Skala in Gestalt einer Korrekturtabelle festzustellen, womit das Erfordernis für die Aichung des Keiles erfüllt ist. Die Konstruktion des App. ist in der Arbeit durch drei Abbildungen u. eingehende Beschreibung erläutert. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1899**. 452—55. Köln a. Rh.) HAEFCKE.

G. Bornemann, *Qualitative Trennung des Antimons von Zinn.* Vf. benutzt hierzu die Unlöslichkeit des Zinnphosphats u. die Löslichkeit des Antimonphosphats in Salpeters. Hierbei ist das ausgefällte Zinnphosphat zwar etwas antimonhaltig, das Filtrat aber zinnfrei. Die zu verwendende Lsg. muſs das Zinn als Chlorid enthalten, wozu event. die salzsaure Lsg. mit so viel chlorsaurem Kali versetzt wird, daſs sie schwach nach Chlor riecht, worauf man einen Tropfen Phenolphtaleïn- oder Lackmuslsg. zugiebt und so viel NaOH, daſs eine klare Auflsg. erhalten wird, meist erst in der Wärme möglich. Man versetzt mit einem Überschuſs von Na-Phosphatlsg. und säuert schwach mit Salpeters. an, kocht einige Zeit und läſst absitzen. Gänzliches Ausbleiben eines Nd. beweist Abwesenheit von Zinn, das Filtrat wird mit H_2S geprüft.

Der Zinnphosphatnd. ist getrocknet, wie geglüht, nicht gleich zusammengesetzt. Von fünf genauer untersuchten geglühten Ndd. hatten zwei die Zus. 22,21% P_2O_5 + 77,80% SnO_2 = $10SnO_2 \cdot 3P_2O_5$ oder $3SnP_2O_7 \cdot 7SnO_2$, die drei anderen hatten 29,53% P_2O_5 + 70,47% SnO_2, also die Formel $9SnO_2 \cdot 4P_2O_5$ oder $4SnP_2O_7 \cdot 5SnO_2$. Aus der salzsauren Zinnphosphatlsg. wird das Sn durch Zn nicht abgeschieden. Das Sb-Phosphat ist bisher noch nicht untersucht worden. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 635 bis 636. 4/7. [Juni]. Lab. der techn. Staatslehranstalten in Chemnitz.) WOY.

A. Wynther Blyth, *Bestimmung von Borsäure, hauptsächlich durch physikalische Prozesse.* (J. Chem. Soc. London **75**. 722—25. Juli. — C. **99**. I. 806.) POSNER.

G. Bornemann, *Kupferoxalat und seine Verwendung zur Kupfer-Kadmiumtrennung.* Kupfer ist aus neutraler oder salpetersaurer Lsg. durch Oxals. quantitativ

fällbar, während Cd aus h. salpetersaurer Lsg. durch Oxals. nicht gefällt wird. Die nicht zu konz. Kupfer-Kadmiumlsg. wird mäfsig salpetersauer gemacht, zum Sieden erhitzt, mit etwas mehr als der dem Cu äquivalenten Menge Oxals. versetzt, in sd. Wasserbade absitzen gelassen, durch ein Filter für feine Ndd. dekantiert, der Rückstand unter Dekantation mit h. schwach salpeter-oxalsaurem W., schliefslich auf dem Filter mit sd. reinem W. ausgewaschen. Das bei 110° getrocknete Kupferoxalat, ein äufserst zartes, lichtblaues Pulver, scheint die konstante Zus. $6C_2O_4Cu + H_2O$ zu haben. In ihm wird das Kupfer besser als Cu, Cu_2S oder CuO bestimmt. Selbst durch Trocknen bei 170° wird das Oxalat nicht völlig wasserfrei. Die Trennung ist als für praktische Zwecke ausreichend genau zu bezeichnen. Statt 6,200 g CuO wurden bei sechs Bestimmungen 6,178—6,244 g, statt 9,885 g CdO 9,806—9,998 g wiedergefunden. (Chem.-Ztg. **23**. 565—66. 5/7. Lab. der techn. Staatslehranstalten in Chemnitz.) Woy.

George B. Schaefer, *Eine neue Prüfungsmethode für Cocain.* Das Cocainchromat ist weit löslicher (1:500) in W., als die Chromate der übrigen Cocaalkaloide (1 : 5000). Man l. 0,05 g salzsaures Cocain, in 20 ccm W., vermischt mit 5 ccm einer 3%ig. Chromsäurelsg. und fügt hinzu 5 ccm einer 10%ig. Lsg. von Salzsäure. Die Temperatur ist am besten 15°. Es entsteht kein Nd., wenn das Cocain rein ist; dagegen tritt sofort eine Trübung auf, wenn mehr als Spuren der anderen Alkaloide zugegen sind. (Amer. Chem. J. **22**. 86—87. Juli. New-York.) Bodländer.

Johannes Buchwald, *Über Gewürze.* V. *Ingwer.* Vf. berichtet über die Geschichte des Ingwers, die Ingwerpflanze, die Verbreitung des Ingwers, dessen Kultur, die Erntebereitung, die wichtigsten Handelssorten, und beschreibt die Anatomie des Rhizoms. Ein besonderes Kapitel wird dem Ingwerpulver, dem Ingwerersatz und -fälschungen gewidmet. Zum Nachweise eines Zusatzes von erschöpftem Ingwer zu echtem ist die Bestimmung der Asche und des im W. l. Teils derselben nötig. Je gröfser der Prozentsatz des Zusatzes ist, um so mehr wird sich der Gesamtaschengehalt unter den Mittelwert von 4,46% entfernen, und um so geringer wird der im W. l. Anteil der Asche sein. Die Menge des äth. Öls kann nicht zur Entscheidung der Frage herangezogen werden, da sein Gehalt bei den verschiedenen Handelssorten sehr schwankt. Ebenso kann nicht die Bestimmung des Ä.- und A.-Extraktes allein zu sicheren Schlüssen führen, vielmehr ist dazu das Gesamtresultat aus der Aschenbestimmung mit den verschiedenen Extrakten erforderlich. Die makroskopische Prüfung des mit erschöpfter Ware vermischten Ingwers führt schwer zu befriedigenden Resultaten. Mit A. extrahierter Ingwer, auf W. geworfen, schwimmt auf der Oberfläche; durch Ä. erschöpftes Pulver zeigt ein langsames strahliges Auseinandertreten der Teilchen bei langsamem Untersinken, wogegen natürliches Ingwerpulver plötzlich strahlig auseinandergeht und sofort untersinkt. An dem Fehlen des Inhalts der Ölzellen kann man mitunter extrahierten Ingwer erkennen. In zweifelhaften Fällen soll Osmiums. auf die Ölzellen bis zu 24 Stdn. einwirken, nachdem man sie vorher durch Kalilauge hat quellen lassen. Ist dann der Inhalt der Zelle nicht als dunkelbrauner Körper sichtbar, so ist ihr ursprünglicher Inhalt nicht mehr vorhanden. Schlüsse aus der gefundenen Anzahl inhaltsleerer Ölzellen im Pulver auf den Prozentsatz der Fälschung zu ziehen, ist nicht möglich wegen des stark schwankenden äth. Ölgehaltes der Ingwersorten und mithin wegen der schwankenden Anzahl der Ölzellen in der Droge. (Arbb. Kais. Ges.-A. **15**. 229—50.) Proskauer.

A. Funaro, *Über die Analysen des Bienenwachses.* Das Bienenwachs wird in oft sehr geschickter Weise mit anderen Wachssorten und Fetten, mit Paraffin, Ozokerit, Harz, Stearins. etc. verfälscht. Der Nachweis dieser Verfälschungen gelingt meist nur schwierig. Vf. beschreibt eingehend die für die Unters. von Bienenwachs-

sorten anzuwendenden Methoden und giebt an, wie die einzelnen Verfälschungen, event. auch quantitativ, bestimmt werden können. Die vom Vf. für reines Bienenwachs italienischer Provenienz gefundenen Konstanten, D. 0,961—0,964, F. 63—64,4°, Säurezahl 21—22, Verseifungszahl 91—96, Refraktionsindex 42—45°, stimmen gut überein mit den von CAMILLA (Contributo allo studio della cera gialla italiana 1891. Turin) angegebenen Werten. (L'Orosi 22. 109—23. April. Städtisches Chem. Lab. Livorno.) ROTH.

N. Schoorl, *Zur jodometrischen Zuckerbestimmung mittels Fehling'scher Lösung.* Dieselbe ist von LEHMANN (Sitzungsber. der phys.-med. Ges. Würzburg. 11/3. 1897; C. 97. II. 233) zuerst ausgearbeitet, von RIEGLER aufs neue publiziert (Z. anal. Ch. 37. 22; C. 98. I. 800) und von MAQUENNE (Bull. Soc. Chim. Paris 19. 926; C. 99. I. 66) vereinfacht worden. Nach MAQUENNE wird ohne Trennung des ausgeschiedenen Cu_2O die abgekühlte Fl. mit Schwefelsäure stark angesäuert, KJ zugegeben und mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlsg. titriert. Theoretisch setzt sich Cu_2O mit HJ ohne Jodausscheidung zu Kupferjodür um, praktisch findet ein geringe Oxydation des Cu_2O zu CuO u. J-Ausscheidung statt. Die Umsetzung $CuSO_4 + 2HJ \rightleftarrows CuJ + J + H_2SO_4$ ist eine Gleichgewichtsrk., die besser als durch einen grofsen Überschufs von Schwefels. nach MAQUENNE durch einen ziemlichen Überschufs von KJ von statten geht. Das KJ wird zur alkal. Fl. gegeben und dann mit genügend verd. Schwefels. schwach angesäuert. In stark saurer Lsg. schlägt auch die Farbe der Jodstärke in weinrot um. Nach MAQUENNE findet man etwa 15% zu hohe Zahlen.

Vf. mischt zur Titerstellung 10 ccm FEHLING'scher Lsg. (69,28 g : 1 l, wovon 10 ccm = 27,74 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat) mit 10 ccm FEHLING-SOXHLET'scher Tartratlsg. (346 g Seignettesalz und 100 g NaOH: 1 l) in einem 200 ccm-ERLENMEYER-Kölbchen, füllt zu 50 ccm auf, kocht 2 Minuten auf Drahtnetz mit Asbestpappe von 6 ccm Ausschnitt, kühlt schnell, giebt 10 ccm einer 20%igen KJ-Lsg., dann 10 ccm einer 25%igen Schwefels. (1,5 Vol. konz. Schwefels. und 8,5 Vol. W.) und titriert sofort, bis die schwachblaue Farbe des zuletzt zugegebenen Stärkekleisters in Rahmgelb übergeht. Genau so wird mit der Zuckerlsg., die höchstens 90 mg Glucose oder Invertzucker oder 125 mg Laktose enthalten darf, verfahren. Die Differenz zwischen beiden Titrationen ist auf Zucker umzurechnen. Die FEHLING'sche Lsg. mufs immer frisch gemischt werden, da eine gemischt aufbewahrte Lsg. schnell ihre Titer gegen Thiosulfat ändert. Laktose wird 5 Minuten gekocht.

Die Tabellen von ALLIHN zeigen die Anomalie, dafs die Differenzen der Zuckerzahlen mit steigender Kupferzahl nicht regelmäfsig zunehmen, sondern im Anfang sogar abnehmen. Dieses a priori unwahrscheinliche Verhalten zeigen die KJELDAHL'schen Tabellen nicht und wurde auch durch Vf.'s Titration nicht bestätigt. Es ist darauf zu achten, dafs nicht Körper vorhanden sind, die das ausgeschiedene Jod binden könnten. (Z. f. angew. Ch. 1899. 633—35. 4/7. [Juni]. Chem. Lab. d. Univ. Amsterdam.) WOY.

H. W. Wiley, *Der Einflufs der Temperatur auf die spezifische Drehung des Rohrzuckers und eine Methode zur Anbringung der dadurch bedingten Korrektion an Bestimmungen, die mit Polarisationsinstrumenten mit doppelter Keilkompensation ausgeführt werden.* Vf. prüfte den Einflufs der Temperatur, indem er eine grofse Reihe von Polarisationen bei 4, 10, 15, 20, 25, 30, 35 und 40° C. ausführte. Auf Grund dieser Unterss. stellte er eine Tabelle auf für die Korrektionen, die an der Polarisation für Änderungen in der Temperatur von 4 zu 40° und für Zucker von 75—100% Rohrzuckergehalt angebracht werden müssen. Es wurde festgestellt, dafs die Temperatur ganz bedeutenden Einflufs auf das spezifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers ausübt. Bei fallender Temperatur steigt es, und bei steigender Tempe-

ratur fällt es. Die Durchschnittsgröfse der Variation für jeden Grad beträgt 0,009694. Die durchschnittliche Zunahme ist nicht für alle Temperaturen konstant; von 15° zu 17°, von 25° zu 30°, von 20° zu 25° und von 30° zu 35° scheint sie gröfser zu sein, als bei den anderen Beobachtungstemperaturen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1899**. 431 bis 449. Wien; Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 568—96. 21/7.) Haefcke.

G. Denigès, *Volumetrische Bestimmung des Anilins durch Brom und des Broms durch Anilin.* M. François (S. 154) hat ein volumetrisches Verf. zur Bestimmung des Anilins mit Hilfe von Bromw. publiziert, welches mit einem vom Vf. vor acht Jahren veröffentlichten Verf. identisch ist. Dasselbe wurde auch von ihm in seinem „Abrifs der analytischen Chemie" 1897 mitgeteilt. Vf. reklamiert deshalb die Priorität für dieses Verf. u. führt nochmals den Weg der Bestimmung an. Danach soll man 20 ccm einer Anilinlsg., mit 4—5 g im Liter, in einer Porzellanschale mit 2 ccm Salzs. versetzen u. hierzu tropfenweise Bromw. bis zur schwachen Gelbfärbung hinzusetzen. Dadurch erfährt man das Titer des Bromw. Will man das Brom durch Anilin titrieren, so nimmt man 15,5 g reines Anilin und 50 ccm Salzs. und versetzt damit die zu bestimmende Bromlsg. — Vf. giebt ferner an, dafs man auch das Anilin durch eine Lsg. von Formaldehyd bestimmen kann. Von der Anwendung der Indigsulfos. als Indikator bei der Bestimmung des freien Broms hat Vf. keinen Gebrauch mehr gemacht. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 63—66. 15/7.) Proskauer.

Élie Falières, *Neue acidimetrische Bestimmungsmethode der Alkaloide.* Vf. schlägt vor, die acidimetrische Alkaloidbestimmung durch Titration mit ammoniakalischer Kupferoxydlsg. auszuführen. Ein Nd. von CuO in Form einer sehr scharf erkennbaren Trübung zeigt den Endpunkt der Rk. an. Die Farbe der Alkaloidlsg. beeinflufst die Rk. nicht, da die Beobachtung eines Farbenumschlags wegfällt. Die Kupferoxydlsg. bereitet man durch Lösen von 10 g $CuSO_4$ in $^1/_2$ l W., Zufügen von NH_3, bis der anfangs entstandene Nd. sich fast vollständig wieder gel. hat, Auffüllen der Fl. auf 1000 ccm, Filtrieren und Einstellen der Lsg. auf $^1/_{10}$ n.-H_2SO_4. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man 10 cg des betreffenden Alkaloids in einen kleinen, engen Cylinder, fügt 20 ccm $^1/_{10}$ n.-H_2SO_4 hinzu und titriert nach eingetretener Lsg. mit ammoniakalischer Kupferoxydlsg. die freie, nicht vom Alkaloid gebundene H_2SO_4 zurück. Aus der Differenz ergiebt sich die Menge der gebundenen H_2SO_4 und damit auch die Menge des Alkaloids selbst. Eine vorherige Reinigung der Rohalkaloide ist unnötig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 110—11. [10/7.*].) Düsterbehn.

Siegfried Friedländer, *Zur Bestimmung des Schwefels im Petroleum.* Vf. beschreibt einen von Ohlmüller zu erwähntem Zwecke angegebenen App., welcher aus einer Lampe besteht, deren Verbrennungsprodd. durch einen langgestreckten, oben rechtwinklig gebogenen Cylinder zunächst in einen doppelt tubulierten Rundkolben und von da in zwei Gaswaschflaschen gesaugt werden. Der obere Hals des Rundkolbens ist mit einer Kappe aus Patentgummi geschlossen; sie hat den Zweck, die Stöfse des Luftstromes, welcher durch die Waschflaschen hindurchgesogen wird, auszugleichen und dadurch ruhiges, rufsfreies Brennen der Flamme zu ermöglichen. Die Gaswaschflaschen sind zwecks Absorption der schwefelhaltigen Verbrennungsprodd. des Petroleums mit einer 5%igen Lsg. von $KHCO_3$ gefüllt. Die Versuchslampe mit Petroleum wird vor u. nach dem Vers. gewogen. Nach Beendigung des Vers. verlöscht man die Flamme durch einen plötzlichen Druck mit der Hand auf die Gummiplatte, läfst aber die Saugpumpe noch einige Minuten gehen, um alle im Rundkolben noch vorhandenen Verbrennungsprodd. in die Flaschen überzusaugen. Die Bestimmung geschieht schliefslich durch Überführung der absorbierten Schwefelprodd. mittels Kaliumpermanganats in saurer Lsg. zu Schwefels. und Wägen als Bariumsulfat.

Mit anderen Methoden verglichen, gab das Verf. gute Resultate und erforderte viel weniger Zeit als jene. (Arbb. Kais. Ges.-A. **15**. 365—72.) PROSKAUER.

Paessler u. Spanjer, *Zur Säurebestimmung in sauren Gerbebrühen.* Zur Kontrolle des Gerbereibetriebes ist eine schnelle u. exakte Bestimmung des Säuregehaltes der Gerbebrühe von grofsem Werte. Die Methode von PROCTER, Titration mit Kalkw. bis zur Abscheidung gerbsauren Kalks, ist sehr ungenau. Die Methode von SIMAND u. KOHNSTEIN, die durch die S. gebundene Menge MgO im Filtrate zu bestimmen, giebt annähernd gute Resultate, ist für den Betrieb aber zu langwierig. Vff. haben die Methode von KOCH abgeändert. 25 ccm Brühe werden in einem Becherglase mit 25 ccm Leimlsg. (2 g Gelatine: 1 l giebt meist die richtige Verdünnung) vers., titrierte Barytlauge oder auch KOH oder NaOH zugegeben und der Neutralisationspunkt durch Tüpfeln auf empfindliches Lackmuspapier bestimmt. Die verbrauchten Kubikzentimeter Lauge werden auf Essigs. für 100 ccm Brühe berechnet. Ein kleiner Säuregehalt der Leimlösung ist durch einen blinden Versuch zu bestimmen. Eine Reihe von Säurebestimmungen in Gerbebrühen, denen nach Neutralisation bekannte Mengen Essigs. oder Milchs. zugesetzt worden waren, ergab Differenzen unter 0,01%. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 636—37. 4/7. Lab. der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg i. S.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Organische Verbindungen, verschiedene. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung neuer, in Wasser löslicher, beim Kochen gelöst bleibender Eiweifsverbindungen.* TRILLAT hat schon früher (Compt. rend. **114**. 1278) die Einw. von Formaldehyd auf Eiereiweifs untersucht, hat aber unter Bedingungen gearbeitet, die ihm nur ein koaguliertes Prod. lieferten.

TRILLAT hat ein lösliches Eiweifsderivat nicht erhalten. Die Erklärung für diese Thatsache wird darin liegen, dafs er ein sauer gewordenes Eiweifs der Einw. von Formaldehyd ausgesetzt hat, oder dafs der angewendete Formaldehyd S. enthielt. Bei Ggw. von S. nämlich wird das Eiweifs durch Formaldehyd nicht in eine lösliche, beim Kochen der Lsg. gelöst bleibende Verb. umgewandelt. Bedingung für die Entstehung der letzteren ist die Abwesenheit von Säure. Als wesentlich ist bei dem vorliegenden Verf. hervorzuheben, dafs dabei der nicht in Rk. getretene Formaldehyd aus den veränderten Albuminen entfernt wird.

Bei der Ausführung des Verff. wird das Eiweifs mit dem Formaldehyd vermischt (vgl. engl. Patentschrift 23585/1894) und einige Zeit stehen gelassen; die Lsg. wird sodann mit W. verd. und event. unter wiederholtem Wasserzusatz gekocht, bis der Formaldehyd verdampft ist. Die Lsg. wird sodann filtriert und bis zur gewünschten Konzentration oder zur Trockne bei nicht zu hoher Temperatur eingedampft. Die Lsg. des neuen Eiweifskörpers (Protogen) wird durch SS. gefällt. Sodalsg. und Ammoniak bewirken keine Fällung.

Starker A. fällt das Prod. in wasserlöslicher Form. Ebenso verhält sich Aceton. Dampft man die Lsg. des *Formoleiweifses* dagegen auf dem Wasserbade zur Trockene ein, so ist offenbar die Verb. verändert, denn sie hat ihre Löslichkeit in W. fast vollständig eingebüfst. Die Lsg. der neuen Eiweifsverb. ist gelblich, durchsichtig. Sie dreht das polarisierte Licht nach links und giebt die Biuret- und deutliche Xanthoproteïnrk. Mit Essigs., in deren Überschufs der Nd. wieder l. ist, u. Ferrocyankalium tritt Fällung ein. Ammoniak und Silbernitrat ergiebt keine Reduktion. Das durch Eintrocknen der Lsg. erhaltene Prod. ist eine gelbliche, pulverisierbare Verb., die sich in kaltem W. allmählich, leicht in kochendem W. löst u. zu medizinischen Zwecken dienen soll. (Patentbl. **20**. 350. DRP. 102455. 20/2. 96.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Methylmorphin (Codeïn) und Äthylmorphin.* Nach Patent 39887 (vgl. C. **87**. 1095 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. Ref. 488) wird Methylmorphin (Codeïn), bezw. Äthylmorphin durch Einwirken von methyl-, bezw. äthylschwefelsauren Salzen auf alkal. Lsgg. von Morphin, Morphinalkali oder Morphinerdalkali dargestellt. Die Patente 92789 und 95644 (vgl. C. **97**. II. 656, bezw. **98**. I. 812) beziehen sich auf die Methylierung von Morphin mit Hilfe von Diazomethan, bezw. Nitrosomethylurethan.

Bei vorliegendem Verf. wird die Alkylierung mit neutralem Dimethylsulfat, bezw. Diäthylsulfat ausgeführt. Es wird dabei in einfachster Weise eine hohe Ausbeute an Alkylmorphin erhalten. Zur Darst. von Codeïn bereitet man vermittels der berechneten Menge A., Alkali oder Erdalkali eine alkoh. Morphinlsg. und setzt auf 1 Mol. Morphin 1 Mol. Dimethylsulfat zu. (Patentbl. **20**. 371. DRP. 102634. 22/5. 98.)

Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, *Verfahren zur Abscheidung von reinem p-Chlorbenzaldehyd aus Gemischen von o- und p-Chlorbenzaldehyd unter gleichzeitiger Gewinnung von m-Nitro-o-chlorbenzaldehyd oder m-Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäure.* Wie im Patent 98229 (vgl. C. **98**. II. 744) beruht das Verf. auf der leichteren Angreifbarkeit des o-Chlorbenzaldehyds gegenüber dem p-Chlorbenzaldehyd. Zur Abscheidung von reinem p-Chlorbenzaldehyd aus Gemischen von o- u. p-Chlorbenzaldehyd unter gleichzeitiger Gewinnung von m-Nitro-o-chlorbenzaldehyd, bezw. m-Nitrobenzaldehyd-o-sulfos. wird das Gemisch mit einer dem Gehalt an o-Chlorbenzaldehyd entsprechenden Menge Salpeterschwefels. nitriert und das Nitrierungsgemisch nach dessen Abscheidung mit Eisw. entweder mit Wasserdampf behandelt, wobei reiner p-Chlorbenzaldehyd überdestilliert, während der m-Nitro-o-chlorbenzaldehyd zurückbleibt, oder mit Natriumsulfitlsg. verkocht, wobei der m-Nitro-o-chlorbenzaldehyd in die in SS. und Alkalien ll. m-Nitrobenzaldehyd-o-sulfos. umgewandelt wird, während der p-Chlorbenzaldehyd unverändert bleibt und demzufolge nach dem Erkalten der Reaktionsmasse durch Filtration, Extraktion oder direkt durch Abtreiben mit Wasserdampf isoliert werden kann.

Die *m-Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäure*, ebenso die Alkali-, Erdalkali- u. Schwermetallsalze sind in W. sll. Das Phenylhydrazon ist von tief orangegelber Farbe. (Patentbl. **20**. 350. DRP. 102745. 30/11. 97.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von β-Oxykumarinderivaten.* In dem Patent 102096 wurde ein Verf. zur Darst. einer neuen Klasse der β-Oxykumarinderivate beschrieben, das darin besteht, daſs man Salicylsäurechloride, bezw. deren Acidylderivate mit Natriummalonsäureestern in Wechselwirkung bringt.

Bei weiterer Ausbildung dieser Rk. hat sich gezeigt, daſs man gleichfalls zu Derivaten des β-Oxykumarins gelangt, wenn man an Stelle der Natriummalonsäureester die Natriumsalze von β-Ketonsäureestern verwendet. Als bestes Ausgangsmaterial hat sich zu diesem Zwecke zunächst der Natriumacetessigester erwiesen.

Das Acetylsalicylsäurechlorid wird in trockenem Ä. gel. und der Natriumacetessigester hinzugefügt. Das entstehende *α-Acetyl-β-oxykumarin* bildet feine Nadeln (F. 132°), löslich in kohlensauren oder kaustischen Alkalien. (Patentbl. **20**. 350. DRP. 102746. 24/3. 98. — Zus.-Pat. zu 102096. 15/1. 98.; vgl. C. **99**. I. 1260.)

Walther Löb, Bonn, *Verfahren zur Darstellung gemischter Azokörper.* Das Verf. beruht darauf, die Komponenten der gemischten Azokörper in Form ihrer Nitroverbb. als Ausgangsmaterialien zu einer gemeinsamen elektrolytischen Reduktion zu wählen. Die Nitrokörper werden dabei in alkal. Lsg., in der sie in äquimolekularen Verhältnissen gelöst sind, der Elektrolyse unterworfen. Die resultierenden Azokörper sollen als Farbstoffe und Zwischenprodd. der Farbstofffabrikation Verwendung finden.

Dargestellt wurden: *o-Toluol-azo-benzol*, *p-Toluol-azo-m-benzoësäure* (gelbe Blättchen, F. etwa 190°), *Benzol-m-sulfo-azo-m-benzoësäure*, *p-Amidobenzolsulfo-azo-m-benzoësäure*, *p-Dimethylamidobenzol-azo-m-benzoësäure.* (Patentbl. **20**. 410. DRP. 102891. 30/11. 97.)

Schluſs der Redaktion: den 31. Juli 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 8. 23. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Rud. Schenck und **Fr. Schneider**, *Untersuchungen über die krystallinischen Flüssigkeiten IV* (vergl. **98**. II. 850 u. **99**. I. 814). Es werden die Beziehungen auseinandergesetzt zwischen den beiden Arten der physikalischen Isomerie, der Enantiotropie und Monotropie, und der Lage der Dampfdruckkurven der isomeren Formen und der fl. Phase. Durch Auflösen eines anderen Stoffes ist es möglich, die Druckkurve der fl. Phase so zu verschieben, dafs dieselbe diejenigen der Isomeren unterhalb des Umwandlungspunktes schneidet. Man gelangt so von enantiotropen zu monotropen Modifikationen, für welche es nur eine stabile Form und keinen Umwandlungspunkt giebt. Verd. Lsgg. von Benzophenon in p-Azoxyanisol zeigen die Erscheinungen von enantiotropen Stoffen, konzentrierte dagegen verhalten sich wie monotrope, und bei einem bestimmten Werte der Konz. existiert keine Freiheit, die vier Phasen: Dampf, fl. Phase, sowie die beiden Modifikationen (welche verschiedene Mengen des gel. Stoffes enthalten können) sind bei einer besimmten Temperatur im Gleichgewicht.

Isomorphe Mischungen fl. Krystalle. Die Vff. haben ferner die EE. von Lsgg. von p-Azoxyphenetol in p-Azoxyanisol unters. und ziehen aus den Beobachtungen den Schlufs, dafs fl. isomorphe Mischungen als Lsgg. zu betrachten sind. Unter der Annahme, dafs sich feste und fl. Krystalle nur durch verschiedene Werte der Zähigkeit unterscheiden, ist die Ausdehnung der obigen Auffassung auch auf feste isomorphe Mischungen zulässig. — Die aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnete Erstarrungswärme (31,2 cal) ist in Übereinstimmung mit den Angaben von Hulett (Z. physik. Ch. **28**. 645; C. **99**. I. 1146) und den direkten Beobachtungen (29,84 cal.). — Aus der graphischen Darstellung der Abhängigkeit des Umwandlungspunktes und des E. von der Zus. der fl. isomorphen Mischung geht hervor, dafs das Gebiet der Beständigkeit der letzteren mit der Vermehrung des p-Azoxyphenetols zunimmt. — Die Vff. teilen eine Reihe von Verss. über die Erniedrigung des Umwandlungspunktes des fl. p-Azoxyanisols durch L. verschiedener Stoffe mit, welche trotz grofser Verschiedenheit der chemischen Zus. annähernd die gleiche Depressionskonstante 719 bis 767 ergaben. Die Depressionskonstanten für p-Azoxyphenetol und Cholesterylbenzoat (gel. Stoff: Benzophenon) sind 713, resp. 1151—1176. (Z. physik. Ch. **29**. 546—57. 28/7. Marburg. Chem. Inst.) Böttger.

J. P. Kuenen und **W. G. Robson**, *Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten. Dampfdruck und kritische Punkte.* (Philos. Mag. **48**. 180—203. — C. **99**. I. 867.) Böttger.

J. H. van't Hoff, *Bestimmung von elektromotorischer Kraft und Leitfähigkeit als Hilfsmittel bei Darstellung von gesättigten Lösungen.* (Nach Verss. von **Dawson** und **Chiaraviglio**.) (Mit drei Figuren.) Zur Herstellung von gesättigten Lsgg. von oft komplizierter Natur, wie sie von dem Vf. bei der Bestimmung der Löslichkeiten von Stafsfurter Salzen u. Salzgemischen untersucht wurden, diente der durch eine Turbine oder einen Heifsluftmotor getriebene spiralförmige Rührer (Fig. 17). Um festzustellen, ob die Sättigung eingetreten ist, wurde von Zeit zu Zeit mittels

der Pipette (Fig. 18) eine Probe der Fl. entnommen. Die Einteilung im oberen Teil der Pipette gestattet die Volumbestimmung und nach Wägung der Pipette die Ermittelung des D. der Lsg. Das Rühren bis zum Eintritt von konstantem D. giebt aber in komplizierten Fällen auch noch nicht die volle Sicherheit, dafs die Lsg. gesättigt ist. Ein besseres Hilfsmittel ist die Bestimmung der Leitfähigkeit, wobei der Eintritt konstanter Leitfähigkeit die Sättigung schärfer erkennen läfst, da in vielen Fällen Lsgg., deren D. nur um 20 % variiert, in der Leitfähigkeit sich um 400 % unterscheiden. Die Bestimmung der Leitfähigkeit erfolgt, in dem Apparat *a* (Fig. 19), der mit dem Reagensrohr, in dem die gesättigte Lsg. hergestellt wird, durch den Filtrierheber verbunden ist. Noch bessere Ergebnisse verspricht die Messung der Konzentration einzelner Ionen durch Bestimmung der elektromotorischen Kraft, wobei z. B. die Chlorionen durch eine Kalomelelektrode, die Ca-Ionen durch eine Luther'sche Elektrode dritter Art gemessen werden können. (Z. f. Elektrochemie **6**. 57—60. 20/7. VI. Hauptversamml. Göttingen [26/5.*].) Bodländer.

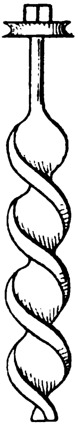


Fig. 17.

Fig. 18.

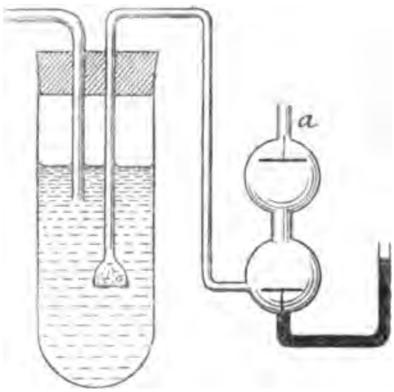


Fig. 19.

J. K. Haywood, *Siedepunktskurven.* Von den Ergebnissen der Unters., welche die Bestimmung der Kpp. unter dem herrschenden Druck von verschiedenen Flüssigkeitspaaren betreffen, ist hervorzuheben, dafs die Kpp. der Gemische von A.-W., A.-Ä., $CHCl_3$-CCl_4, Aceton-W. und Aceton-A., zwischen denen der Komponenten liegen. — A.-CCl_4 b. ein Gemenge (17,5 % A.) mit niedrigstem Kp. 65,5°. Ein Gemisch von Methylalkohol mit 87,5 % Chlf. siedet bei 54° unter 770,2 mm. Am Alkoholende ist die Kurve, ebenso wie diejenige des Paares Chlf.-A. schwach nach oben gewölbt. Noch deutlicher tritt dieser Charakter an der Aceton-W.-Kurve hervor, jedoch ohne Maximum oder Minimum. — Aceton-Methylalkohol mit 87—88 % des ersteren sd. unter 765 mm bei 55,9°. Gemenge von Aceton und CCl_4 zeigen bis 35 % Aceton eine geringe Veränderlichkeit des Kp., vermutlich sd. ein Gemisch mit 15—20 % CCl_4 um 0,05° niedriger als Aceton.

Der Vf. leitet weiterhin den Schlufs ab, dafs besonders Fll., deren Kpp. nahe bei einander liegen, die Erscheinung eines Maximums oder Minimums der Siedekurve zeigen. Chemisch nahe stehende Stoffe scheinen bisweilen eine Ausnahme zu machen. (J. Pharm. Chim. **3**. 317—27. 26/7.) Böttger.

J. F. Clark, *Elektrolytische Dissociation und Giftwirkung.* Gegenstand der Arbeit bildet die Unters. der Giftwirkung einer Anzahl Stoffe vom Standpunkte der

neuen elektrochemischen Theorien auf mehrere Schimmelpilze: Aspergillus flavus, Sterigmatocystis nigra, Oedocephalum albidum, Penicillium glaucum und Botrytis vulgaris. — Die Verss. sind bei 28° nach der VAN TIEGHEM'schen Hängetropfenmethode angestellt worden. Um Konzentrationsänderungen nach Möglichkeit auszuschliefsen, hat der Vf. auf den Boden der cylindrischen Gefäfse dieselbe Lsg. gebracht, welche als Tropfen am Deckel hing. Als Nährmedium wurde Aufgufs von Zuckerrüben verwendet, welcher anderen dafür in Gebrauch befindlichen Stoffen gegenüber in Bezug auf Keimung, Wachstum und Fruchtbildung mehrere Vorteile vereinigt. — Bei Beurteilung der Ergebnisse legt der Vf. infolge der Schwierigkeiten, welche bezüglich der Prüfung der Sporen auf die Wirkung der Stoffe bestehen, weniger den Konzentrationen, welche Abtötung, sondern denjenigen, bei welchen Hinderung des Wachstums eintritt, Wert bei. Die allgemeinen Gesichtspunkte, die sich trotz der verschiedenen Empfindlichkeit verschiedener Formen oder auch von Sporen derselben Kultur ergeben, sind die folgenden:

Die SS. wirken nicht im Verhältnis der Dissociationsgrade, da häufig den Anionen, resp. den undissociierten Molekeln ein wesentlicher Anteil der Giftwirkung zukommt. Die Anionen von HNO_3, H_2SO_4 und HCl besitzen wohl nur schwache Giftwirkung. Bei Essigs. und den gechlorten Derivaten liegen die Verhältnisse weniger durchsichtig. Der Ersatz von H durch Cl erhöht die toxische Wirkung der undissociierten S., welcher Umstand jedoch durch einen stärkeren Zerfall der SS. mit zunehmendem Eintritt von Cl zum Teil aufgehoben wird. Der erstere Einflufs tritt mehr in konzentrierten Lsgg., der Einflufs der stärkeren Dissociation in verdünnteren Lsgg. hervor. Die Reihenfolge bezüglich der Hinderung des Wachstums ist: Mono-Dichlor-Essig- und Trichloressigs. — Hydroxylionen sind erheblich giftiger als H-Ionen. Die Giftwirkung der Halogenanionen wächst etwa wie die Atomgewichte, CN′ ist stark giftig. Allen anderen Mineralstoffen überlegen sind $HgCl_2$ und $AgNO_3$; ihnen am nächsten stehen die Oxydationsmittel: $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4 und Formaldehyd. Aus der letzten Thatsache zieht der Vf. den Schlufs, dafs die Annahme einer intermediären B. von Formaldehyd bei der Stärkesynthese durch die grünen Pflanzen unrichtig ist. — Von den gegen höher organisierte Tiere aufserordentlich giftigen Stoffen: Strychnin und HCN, erweist sich ersteres fast ungiftig, HCN dagegen ist stark wirksam. Cd-Nitrat ist ebenfalls sehr giftig; die Sulfate von Ni, Co, Fe^{II}, Cu und Zn wirken etwa in dieser Reihenfolge. Bei einigen Stoffen, z. B. bei A., hat der Vf. in gewissen Fällen bis zu bestimmten Konzentrationen eine Vermehrung des Wachstums beobachtet. (The Journ. of Physical Chem. **3**. 263—316. 26/7. Cornell University.) BÖTTGER.

A. Piccini, *Das periodische System von Mendelejeff und die neuen Bestandteile der Luft.* (Gaz. chim. ital. **29**. I. 169. — C. **99**. I. 402. 554.) FROMM.

Berthelot und **G. André**, *Neue Untersuchungen über die Bildungs- und Verbrennungswärme einiger stickstoffhaltiger und anderer Verbindungen.* (Ann. Chim. Phys. [7] **17**. 433–51. 3/8. — C. **99**. I. 1122.) HESSE.

Anorganische Chemie.

Berthelot, *Über die Verbindung des Schwefelkohlenstoffs mit Wasserstoff und Stickstoff.* Dunkle elektrische Entladungen wirken auf ein Gemisch von H und gasförmigem CS_2 bei gewöhnlicher Temperatur, unter n-Druck und genügend hoher Stromspannung (12,6—25 Volt), in der Weise ein, dafs sich je 1 Vol. H_2 mit 2 Vol. CS_2 verbindet. Das Reaktionsprod. ist eine feste, gelbgefärbte, harzige M. von merkaptanähnlichem Geruch, unl. in Ä., wl. in CS_2. Konz. k. Kalilauge wirkt auf den Körper ein, ohne ihn völlig zu lösen; die so erhaltene Fl. schwärzt Bleipapier schwach

und entwickelt auf Zusatz überschüssiger HCl ein wenig H_2S. Die Zus. der Substanz entspricht der Formel $C_2H_2S_4$, die auf eine persulfurierte Oxals. oder besser auf ein Persulfid des Glyoxals $C_2H_2S_2+S_2$ hinweist. Wenn die Stromspannung zu niedrig ist, tritt vorwiegend Polymerisation des CS_2 ein. — In Gemischen von CS_2 und N scheint unter den gleichen Bedingungen die Polymerisation des CS_2 schneller vor sich zu gehen, als seine Vereinigung mit dem N, und zwar nimmt die Fähigkeit des CS_2, sich mit dem N zu verbinden, mit steigender Stromspannung ab. — Ähnlich verhalten sich Gemische von CS_2 und Argon. — Bei der Einw. dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von CS_2 und CO ist eine gewisse Rk. zwischen beiden Körpern zu beobachten. Die gelbe Reaktionsm., ein Gemisch der Kondensationsprodd. des CS_2 und des CO (CO_2 war bei der Rk. nicht entstanden), ist z. T. in W. l.; die Lsg. reagiert sauer und enthält eine Oxysulfos., die durch sd. HNO_3 zu H_2SO_4 oxydiert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 133—36. [17/7*.].) Düsterbehn.

Berthelot, *Bemerkungen über die Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff.* Vf. konstatierte, dafs bei der Einw. des elektrischen Funkens auf ein Gemisch von N und O (die Menge des zugesetzten O überstieg etwas das Verhältnis $N + O_2 = NO_2$) in Ggw. einer fast gesättigten KOH-Lsg. der Verbrauch an O geringer war, als dem Verhältnis N : 2O entsprach, und dafs ferner in dem nach der Gleichung $2NO_2 + 2KOH = KNO_2 + KNO_3 + H_2O$ entstehenden Salzgemisch das KNO_2 bedeutend überwog. Es ergiebt sich hieraus, dafs zuerst nur salpetrige S. entsteht, selbst in Ggw. eines Überschusses von O, und dafs diese nur sehr langsam in NO_2 übergeht. Mit anderen Worten, das bei der Einw. des elektrischen Funkens entstehende NO verbindet sich zuerst mit 1 Atom O zu N_2O_3, bevor es sich mit dem zweiten Atom O zu NO_2 vereinigt. Dadurch werden die Ergebnisse früherer Unterss. des Vf.'s über die direkte Einw. des O auf NO bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 137—39. [17/7.*].) Düsterbehn.

V. Kohlschütter und **K. A. Hofmann**, *Unorganische Hydroxylaminverbindungen.* Als Parallelen zu dem früher beschriebenen (Z. anorg. Ch. **16**. 464; C. **98**. I. 1260) NH_4-Salz des Hydroxylaminuranates haben Vff. auch die K- und Na-Salze, sowie die *Verbindung* $UO_4H_2(NH_2 \cdot ONa)_2$ dargestellt und nachgewiesen, dafs aus diesen das Alkali entfernt werden kann, so dafs Hydroxylaminuranat zurückbleibt; dadurch hat ihre Vermutung, dafs das Alkali nicht an die Urans., sondern an das sauer wirkende Hydroxylamin gebunden ist, eine Bestätigung erfahren.

Gleich dem uransauren Hydroxylamin vermögen auch die Verbb. von Molybdäns., Wolframs., Vanadins. und unterphosphoriger S. (die Verbb. der beiden letzteren siehe Z. anorg. Ch. **16**. 465; C. **98**. I. 1261) mit NH_2OH Alkali oder NH_3 zu binden, hier äufsert aber das NH_2OH noch die Fähigkeit, aus O-Atomen der Mineralsäuren Hydroxyle zu bilden, wodurch der NH_2O-Rest wahrscheinlich direkt an das Mo-, resp. Vd-Atom gebunden wird; die Mo- und Vd-Verbb. liefern nämlich beim Ansäuern unter teilweiser Reduktion der Metallss. ein Gemisch von N und Oxyden desselben. Aufserdem haben Vff. eine Reihe krystallisierter Salze der Wolfram-, Uran-, Arsen- und Phosphors. erhalten, in denen die betreffende S. mehr NH_2OH gebunden enthält, als sie NH_3-Moleküle aufnehmen könnte; sie führen dieses Verhalten ebenfalls auf den sauren Charakter des an Mineralss. gebundenen NH_2OH zurück.

Hydroxylamin-Alkaliverbindungen der Uransäure. Ammoniumsalz $UO_4(NH_4O)_2(NH_3)_2$ (Z. anorg. Ch. **15**. 78; C. **97**. II. 469). — Kaliumsalz, $UO_4 \cdot (NH_4O)(NH_2OK) + 1 H_2O$. Eine Lsg. von Uranylnitrat u. Hydroxylaminchlorhydrat wird mit so viel 10%ig. KOH versetzt, bis der entstehende gelbe Nd. gel. ist; bei längerem Stehen, rascher nach Zusatz von A. scheidet sich das Salz als rotgelbes,

in W. wl. Krystallpulver aus. Es bildet sich auch in einer K_2CO_3 enthaltenden, mit 5%ig. KOH versetzten wss. Lsg. von Hydroxylaminuranat. Bei Digestion mit kohlensaurem W. liefert es Hydroxylaminuranat, mit heifsen Laugen Uranate. — Natriumsalz, $UO_4(NH_4O)(NH_3ONa) + 1H_2O$. Feine, prismatische Krystalle, in W. leichter l., als das K-Salz. — Bei längerem Stehen der Mutterlauge dieser Verb. krystallisiert das sekundäre, in W. ll. Natriumsalz, $UO_4(NH_3ONa)_2 + 6H_2O$, in orangeroten Rosetten aus.

Entwässerung des uransauren Hydroxylamins. Wird Hydroxylaminuranat bei 125° entwässert, so hinterbleibt eine schwarzbraune, halbmetallisch glänzende, gegen k. W. beständige Verb., annähernd UO_6N-Zus., die mit verd. SS. schon in der Kälte ein Gemisch von N (2 Vol.) und N_2O (1 Vol.) liefert. Die K-Verb. des Hydroxylaminuranates liefert einen ähnlichen Körper.

Verbindungen von Hydroxylamin mit Molybdänsäure. Sie schliefsen sich den (Z. anorg. Ch. **16**. 472; C. **98**. I. 1261) beschriebenen Vanadinverbb. an. — Kaliumsalz, $MoO_4H_2(NH_3O)_2(NH_2OK)$. Krystallisiert aus einer mit HCl-Hydroxylamin und überschüssigem K_2CO_3 vesetzten wss. Lsg. von gewöhnlichem Ammonmolybdat auf Zusatz von A. in zentral angeordneten Nadeln aus, die im feuchten Zustande am Lichte gelb werden; ll. in W., aus der wss. Lsg. fällt CO_2 Molybdänhydroxylamins. Durch Einw. von NH_3 wird kein Hydroxylamin abgespalten, dies ist also mit der Molybdäns. eigenartig verbunden; dafür spricht auch das Verhalten der Verb. gegen $FeCl_3$, J und verd. H_2SO_4, die ein Gemisch von N und Oxyden desselben entbinden. Wahrscheinlich entsteht bei B. der Verb. zuerst sekundäres Hydroxylaminmolybdat, $MoO_4(NH_4O)_2$, das durch Aufnahme von Hydroxylamin in $(O{\cdot}NH_4O)_2{=}Mo{<}^{(OH)_2}_{(NH_2O)_2}$ übergeht.

Läfst man bei +8° Ammoniakflüssigkeit (7%ig) auf Ammonmolybdat und HCl-Hydroxylamin einwirken, so entsteht eine in W. wl. Ammoniakhydroxylaminverb. der Molybdäns., $MoO_5H_9N_3 = MoO_3(NH_3O)_2{\cdot}NH_3$, in hellgelben Krystallkrusten, die im Gegensatz zum K-Salz mit verd. SS. kein Gas entwickelt. Wahrscheinlich ist diese Verb. ein Molybdänsäureanhydrid, MoO_3, in dem das NH_3 von einem der beiden durch Aufnahme von NH_2OH geschaffenen Hydroxyle gebunden ist: $O{=}Mo{<}^{(OH)_2}_{(NH_2O)_2}$.

Tertiäres Hydroxylaminphosphat und -arseniat. *Tertiäres Hydroxylaminphosphat* entsteht sowohl durch Umsetzen von sekundärem Ba-Phosphat mit Hydroxylaminsulfat, als auch aus mit NH_3 neutralisierter Metaphosphors. und HCl-Hydroxylamin als kugelige aus feinen Nadeln bestehende, in W. wl. (wss. Lsg. reagiert schwach sauer) Aggregate; trockenes NH_3 setzt daraus unter B. von Ammoniumphosphat NH_2OH in Freiheit.

Das *tertiäre Hydroxylaminarseniat* fällt auf Zusatz von HCl-Hydroxylamin zu einer mit überschüssiger Soda versetzten wss. Arsensäurelsg.; federförmige, in k. W. wl. Krystalle. Die wss. Lsg. reagiert sauer und reduziert Fehling'sche und ammoniakal. Ag-Lsg.

Schlufsbetrachtung. Die angegebenen Thatsachen sprechen für die auffällige Analogie zwischen Hydroxylamin und W. Wie im W. die spezifischen Gruppen der Basen und SS. vereint sind, so vereint auch das Hydroxylamin basische und saure Eigenschaften in sich; erstere liegen in der Fähigkeit des N, die Ammoniumgruppe zu bilden, letztere in seinem Hydroxyl, dessen H-Atom gegen Metall ersetzbar ist und namentlich dann beständige Verbb. liefert, wenn die Hydroxylamin- zur Hydroxylammoniumgruppe wird. (Liebig's Ann. **307**. 314—32. 4/7. [29/4.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) Hellé.

Rudolf Uhlenhuth, *Über eine Verbindung von Nickelsulfat mit Hydroxylamin.* Im Anschlufs an die Arbeit von Kohlschütter und Hofmann (s. vorst. Ref.) teilt Vf. mit, dafs eine kalt gesättigte Lsg. (in verd. entsteht nur eine weifse Fällung) von Nickelsulfat mit wasserfreiem Hydroxylamin eine erst grün, dann azurblau und schliefslich rot gefärbte Lsg. giebt, aus der sich (sicherer nach Zusatz weniger Tropfen A.) rote, wahrscheinlich dem quadratischen System angehörende Krystalle eines Nickelsalzes, $NiSO_4 + 6NH_2OH$, ausscheiden, das die Base an Stelle des Krystallwassers enthält und durch W. oder A. unter Abscheidung eines weifsen Pulvers zers. wird. Beim Erhitzen des Salzes erfolgt Farbenwechsel in umgekehrter Reihenfolge; wahrscheinlich ist die blaue Verb. ein Salz mit weniger Krystallhydroxylamin. (Liebig's Ann. **307**. 332—34. 4/7. Halle a/S. Chem. Univ.-Inst.) Hellr.

F. L. Kortright, *Zerfliefsen von Kalium-, Natrium- und Ammoniumnitrat.* Der Vf. hat die Konz. wasserhaltiger H_2SO_4 bestimmt, mit welcher die getrockneten Salze in Bezug auf den Dampfdruck des W. im Gleichgewicht sind, und gefunden, dafs NH_4NO_3 dann zerfliefst, wenn der Partialdruck von Wasserdampf gleich oder gröfser als 10,8 mm Hg ist. Für $NaNO_3$ und KNO_3 liegen die Gleichgewichtsdrucke zwischen 12,3 und 13,5, resp. 15,5 und 16,5 mm. Diese Zahlen stimmen mit den nach der Formel der Dampfdrucksverminderung berechneten Drucken der gesättigten Lsgg. gut überein. (The Journ. of Physical. Chem. **3**. 328—33. 26/7. [März]. Cornell University). Böttger.

C. S. Dyer, *Das Austreiben der Kohlensäure beim Erhitzen von Natriumdicarbonat.* Nach Darlegungen von Cowie soll Natriumdicarbonat sich bei 50—60° zersetzen. Vf. zeigt, dafs bei 60° keine CO_2 aus $NaHCO_3$ entwickelt wird, bei 70—80° spaltet sich H_2O ab, und dann beginnt die Entw. von CO_2. Über 120° findet eine rasche Entw. von CO_2 statt. (Pharm. Journ. [4] **9**. 96. 29/7.) Hesse.

A. Cioci, *Über Sulfocyandoppelsalze des Vanadins mit Alkalimetallen.* (Gaz. chim. ital. **29**. I. 300—12. — C. **99**. I. 518.) Roth.

Organische Chemie.

G. Munteanu-Murgoci, *Krystallographische Bestimmungen.* 1. *Chlorhydrat des Isobutyraldazins*, Formel I. (Darsteller: Franke, Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **107**. 1898). Monoklin-holoëdrisch, 1,392 55 : 1 : 0,843 99, ac = 90° 46′ 45″. Beobachtet: {100}, {010}, {11$\bar{1}$}, {111}, {212} (seltener). Häufig vicinale Flächen. Die Krystalle sind

$$\text{I.}\quad HClN_2(C_4H_8)_2 = \begin{matrix} {}^{Cl}_{H}\!\!>N:CH\cdot CH(CH_3)_2 \\ \quad\;\; \vert \\ \quad\;\; N:CH\cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Säulen nach der c-Axe oder dicke Tafeln nach einem Pinakoid, durchsichtig und farblos sind sie fast durchweg verzwillingt, und zwar ist 1. (100) Zwillingsebene und die Zwillingsaxe senkrecht darauf, 2. (001) Zwillingsebene u. die Zwillingsaxe senkrecht darauf oder 3. ($\bar{1}$01) Zwillingsebene und die Zwillingsaxe senkrecht darauf. Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (010), vollkommene nach (100), schwache nach (101) u. ($\bar{1}$01). Negative Doppelbrechung. — 2. *Isobutyraldolcyanhydrin*, Formel II. (Darsteller wie beim folgenden: L. Kohn, Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **107**. 1898).

$$\text{II.}\quad (CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot CN \qquad \text{III.}\quad \begin{matrix} (CH_3)_2\cdot CH\cdot CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CHOH \\ \vert \qquad\qquad \vert \\ O\text{———————}CO \end{matrix}$$

Monoklin-holoëdrisch, 1,554 64 : 1 : 1,451 79, ac = 105° 18′. Kombinationen von {110}, {001}, {$\bar{1}$11}, vollkommen glatte, spiegelnde Flächen. Die regelmäfsigen Krystalle entweder isoliert oder in Gruppen. Häufig sind Tafeln nach der Basis.

Zwillingsebene (001), Zwillingsaxe senkrecht darauf. Farblos. Vollkommene basale Spaltbarkeit. Negative Doppelbrechung. — 3. *Oxylakton*, Formel III. Rhombische Nadeln. (0,751 73 : 1 : 0,816 21), an denen nur schwer Endflächen zu erkennen sind. Häufigste Gestalt: {110}, {112}, {010}, {011}. Symmetrieebene der Zwillinge (010). Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (100), vollkommene nach (010), unvollkommene nach (110) und ($1\bar{1}0$). Farblos. (Tschermak's Mitt. **18**. 504—12.) Hazard.

H. L. Bowman, *Krystallographische Notizen über einige Stilbenderivate.* 1. *Isobenzil (Dibenzoyldioxystilben)*, Formel I., F. 158°, krystallisiert aus Ä., monoklin-hemimorph, 0,9682 : 1 : 0,8409, ac = 79° $25^1/_2$′. Beobachtet {100}, {011}, {110}, {$1\bar{1}0$}, {011}, {$0\bar{1}1$}, nur an rechten Krystallen {$\bar{1}11$}, nur an linken Krystallen {$\bar{1}\bar{1}1$}. Die farblosen, durchsichtigen Krystalle sind meist dick tafelförmig, aber auch prismatisch. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100} und {001}. Stark pyroelektrisch. Sehr starke Doppelbrechung. — 2. *Diacetyldioxystilben*, Formel II., F. 118° C. Krystalle aus Ä.

I. $C_6H_5-C-O-COC_6H_5$
$\quad\;\; C_6H_5-\overset{\|}{C}-O-COC_6H_5$

II. $C_6H_5-C-O-COCH_3$
$\quad\;\; C_6H_5-\overset{\|}{C}-O-COCH_3$

Monoklin, 2,828 : 1 : 3,242, ac = 86° 56′. Beobachtet: {100}, {001}, {110}, {120}, {$10\bar{1}$}, {$10\bar{2}$}. Farblose, durchsichtige, dicke Tafeln, zuweilen auch Prismen. Nach {001} sehr vollkommene, nach {010} weniger vollkommene Spaltbarkeit. Sehr starke, negative Doppelbrechung. (Z. Krystall. **31**. 386—89. Oxford.) Hazard.

R. Panebianco, *Optisch krystallographische Untersuchungen über Keratin.* Vf. hat die optischen Eigenschaften des Keratins aus verschiedenen Teilen des Tierkörpers untersucht. Darnach ist das Keratin nicht nur doppelbrechend, sondern zweiaxig, u. Vf. betont, daſs die Doppelbrechung nicht eine Folge des Druckes, sondern, daſs das Keratin eine wahre krystallinische Substanz sei. Untersucht wurden: Federn, Igelstacheln, Ochsenhörner, Schafshörner, Vogelschnäbel, Schlangenschuppen, Haifischzähne, menschliche Nägel, Ochsennägel, menschliche Haut und Haare. Für alle diese Körperteile giebt Vf. die Lage der optischen Axenebene, die (sehr variable) Gröſse des Winkels der optischen Axen und den Charakter der Doppelbrechung an. (Rivista di Mineralogia etc. **17**. 3—15. 1897; Z. Krystall. **31**. 409. Referent: Riva.) Hazard.

G. Boeris, *Krystallographische Untersuchungen einiger Anetholderivate.* Die Verbb. wurden vom Vf. selbst dargestellt (Gaz. chim. ital. **1893**. II. 165). 1. *Diisonitrosoanetholperoxyd*, Formel I. Die schwer zu erhaltenden Krystalle am besten aus einer Mischung von Chlf. und A., F. 97°. Monoklin, 1,9601 : 1 : 2,6604; ac = 89° 36′.

I. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\overset{\|}{N}O-}{C} \!\!-\!\!-\!\!-\!\! \underset{\overset{\|}{}ON}{C} \cdot CH_3$

II. $CH_3O \cdot C_6H_3 \cdot (NO_2) \cdot \underset{\overset{\|}{N}O-}{C} \!\!-\!\!-\!\!-\!\! \underset{\overset{\|}{}ON}{C} \cdot CH_3$

Beobachtet: {100}, {010}, {001}, {101}, {$\bar{1}01$}, {111}, {121}, {$\bar{1}11$}, — 2. *Nitrodiisonitrosoanetholperoxyd*, Formel II. Aus Essigäther oder Aceton, F. 88—89°. Monoklin, 0,7128 : 1 : 1,3890, ac = 97° 14′. Beobachtet: vorherrschend {110} u. {011}, daneben {100}, {010}, {120}, {101}, {111}, {121}, {$\bar{1}21$}. Keine Spaltbarkeit. — 3. *Bromdiisonitroso-*

III. $CH_3O \cdot C_6H_3BrC \!\!-\!\!-\!\!-\!\! C \cdot CH_3$, mit $\overset{\|}{N}O-O\overset{\|}{N}$

IV. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C \!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\! C \cdot CH_3$, mit $\overset{\|}{N} \cdot OH \cdot HO \cdot \overset{\|}{N}$

anetholperoxyd, Formel III. Krystallisiert am besten aus Aceton, F. 109—110°. Monoklin, 0,2019 : 1 : 1,3192, ac = 125° 12′. Beobachtet: {100}. {001}, {$00\bar{1}$}, {011}, {110}, {$\bar{1}10$}, {011} und {$\bar{1}10$} vorherrschend, {110} nur an den Krystallen aus Aceton. — 4. *α-Biisonitrosoanethol*, Formel IV. Krystallisiert aus Essigäther oder aus verd. A.,

F. 125°. Monoklin, 0,5160 : 1 : 0,4890, ac = 123° 13'. Beobachtet: {100}, {110}, {010}, {011}, {021} u., jedoch nur einmal, {087}. — 5. *Diacetyl-α-Diisonitrosoanethol*, Formel V. Krystallisiert aus Essigäther, F. 89°. Monoklin, 1,4509 : 1 : 1,1948, ac = 91° 21'. Beobachtet: {100}, {110}, {001}, {$\bar{1}$01}, {011}. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}. —

V. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C$——————$C \cdot CH_3$ (NO·COCH$_3$ · CH$_3$CO·ON) VI. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C$—$C \cdot CH_3$ (HO·N N·OH)

6. *β-Diisonitrosoanethol*, Formel VI. Krystallisiert aus Aceton, F. 206°. Monoklin, 0,9551 : 1 : 1,9112, ac = 102° 37'. Beobachtet: {001}, {110}, {011}, {$\bar{1}$01}. Krystalle, tafelförmig nach der Basis, oder prismatisch verlängert. Zwillinge mit Zwillingsaxe senkrecht auf {001}. Wenig vollkommene Spaltbarkeit nach {001}. — 7. *Diisonitrosoanetholanhydrid*, Formel VII. Krystallisiert aus Bzl., F. 63°. Monoklin, 1,8537 : 1 : 2,5827, ac = 93° 40'. Beobachtet: {100}, {010}, {001}, {101}, {111}, {$\bar{1}$11}. Krystalle,

VII. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C$———$C \cdot CH_3$ (N·O·N) VIII. $CH_3O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C$———$C \cdot CH_3$ (N·O·N)

nach dem Hemidoma verlängert oder nach der Basis tafelförmig. — 8. *Nitrodiisonitrosoanetholanhydrid*, Formel VIII. Krystallisiert aus Essigäther, F. 98—99°. Monoklin, 1,0938 : 1 : 1,9940, ac = 107° 40'. Beobachtet: {100}, {101}, {001}, {$\bar{1}$01}, {110}, {120}, {111}, {122}. Vollkommene Spaltbarkeit nach {$\bar{1}$01}. — 9. *Bromdiisonitrosoanetholanhydrid*, Formel IX. Aus Essigäther, Bzl., Chlf. sehr selten am Ende aus-

IX. $CH_3O \cdot C_6H_3Br \cdot C$———$C \cdot CH_3$ (N·O·N) X. $CH_3O \cdot C_6H_3Br \cdot C$——————$C \cdot CH_3$ (N·OH HO·N)

gebildete Nadeln, F. 73—74°. Monoklin, 1,6226 : 1 : 0,3325, ac = 127° 33'. Beobachtet: {100}, {110}, {010}, {011}. Zwillinge mit Zwillingsaxe senkrecht 100. — 10. H-*Diisonitrosobromanethol*, Formel X. Krystallisiert aus einer Mischung von A. u. Bzl., F. 143—144°. Monoklin, 1,1914 : 1 : 2,4580, ac = 96° 3'. Beobachtet: {110}, {111}, {011}. Vollkommene basale Spaltbarkeit. (Rivista di Mineralogia etc. **17**. 36—51. 1851; Z. Krystall. **31**. 409—15. Ref. Riva.) Hazard.

M. Minio, *Krystallographische Untersuchung des Natriumsuccinats.* Brooke hat das Natriumsuccinat, $HNaC_6H_4O_4$, krystallographisch untersucht. Durch eine Analyse u. die darauf folgende krystallographische Bestimmung weist Vf. nach, daſs das von Brooke untersuchte Succinat nicht $HNaC_4H_4O_4$, sondern das wasserhaltige, normale Succinat $Na_2C_4H_4O_4 + 6H_2O$ war. Triklin, 1,5933 : 1 : 0,8392. Beobachtet: {100}, {010}, {001}, {1$\bar{1}$1}, {$\bar{1}$10}, {$\bar{2}$10}, {$\bar{1}$01}, {$\bar{2}$11}. An den nach {001} prismatischen Krystallen herrschen {100} u. {010} vor. Spaltbarkeit ist nicht bemerkbar. (Rivista di Mineralogia etc. **17**. 89—95. 1897. Padua; Z. Krystall. **31**. 415—16. Ref. Riva.) Hazard.

A. Recoura, *Über das Chromiacetat.* Das Chromiacetat weicht in 2 Punkten von den vom Vf. bereits früher untersuchten Chromichlorid, -bromid und -sulfat ab. Es existiert nicht, wie diese in 2, sondern in 4 isomeren Formen, und von diesen ist nicht das in Lsg. beständige Salz das normale, sondern n-Konstitution besitzt nur das in wss. Lsg. sehr unbeständige grüne Acetat. Eine Lsg. des *normalen Chromiacetats*, $Cr(C_2H_3O_2)_3.5H_2O$, gewinnt man zweckmäſsig durch doppelte Umsetzung äquivalenter Mengen des violetten Chromisulfats und Ba-Acetats, oder durch Lösen frisch gefällten Chromihydroxyds in der äquivalenten Menge Essigs. Das in der grünen Fl. gel. Salz setzt sich mit starken Alkalien und SS. vollständig um, ist also ein n. Salz. Die grüne Lsg. ist sehr unbeständig, die Umwandlung des in ihr ent-

haltenen n. Salzes in seine Isomeren erfolgt in 3 Phasen. Die erste Umwandlung beginnt schon nach einer halben Stunde und ist in einigen Stunden bereits vollendet. Die Lsg. hat dabei eine violette Farbe angenommen und enthält jetzt ein Salz, das sich von dem n.grünen dadurch wesentlich unterscheidet, daſs nur noch 2 Essigsäurereste einer doppelten Umsetzung mit Alkalien fähig sind, während der dritte Rest mit dem gesamten Chrom zu einem beständigen Komplex fest verbunden ist. Das Cr wird auf Zusatz von NaOH nicht mehr, bezw. erst nach 24 Stunden oder beim Erhitzen der Fl. gefällt. Die zweite Phase der Umwandlung ist von einer Änderung des violetten Farbentons der violetten Lsg. begleitet und erfordert bis zu ihrer Vollendung ca. 10 Tage. Dieses Isomere besitzt nur noch einen Essigsäurerest mit Ionenfunktion, die übrigen 2 sind mit dem Cr zu einem komplexen, sehr beständigen Radikal verbunden, aus dem das Cr ebenfalls durch Natronlauge nicht fällbar ist. Das Gleiche gilt auch von dem Prod. der dritten Umwandlungsphase, die sich in etwa einem Jahre vollzieht, und bei der die Farbe der Lsg. wieder in grün übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 158—61. [17/7.*].) DÜSTERBEHN.

Arthur Michael, *Über die Ersetzung des Natriums im Natriumphenylsulfonessigester durch Alkyle.* Vf. hat zur Bestätigung seiner früheren Arbeiten, welche die Ersetzbarkeit des Metalles im *Natriumphenylsulfonessigester* erwiesen (s. Amer. Chem. J. **5**. 183; **7**. 65; Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 669; vgl. dagegen R. OTTO und A. RÖSSING, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1447; **23**. 1647), diese wiederholen u. auf *p-Tolylsulfonessigester* ausdehnen lassen. H. BURBANK hat dieselben Resultate erhalten und wird darüber berichten. (J. pr. Chem. [2] **60**. 96. 10/7.) RASSOW.

W. Markownikoff, *Aus dem Gebiete der cyklischen Verbindungen.* III. *Über das Azelon* (bearbeitet von **W. Miller** und **A. Tschitschkin**). (LIEBIG's Ann. **307**. 375—83. — C. **99**. II. 181.) HELLE.

W. Markownikoff, *Aus dem Gebiete der cyklischen Verbindungen.* IV. *Äthylester der Azelaïnsäure* (bearbeitet von **W. Miller**). (LIEBIG's Ann. **307**. 384—86. — C. **99**. II. 182.) HELLE.

E. E. Blaise, *Allgemeine Methode zur Synthese von Ketonsäuren.* Das Verf. besteht in der Umsetzung von Chloridesterss. zweibasischer SS. mit Zinkmethyl:

$$2Cl{\cdot}CO{\cdot}C(R)_2\cdots{\cdot}CO_2R + Zn(CH_3)_2 = 2CH_3{\cdot}CO{\cdot}C(R)_2\cdots{\cdot}CO_2R + ZnCl_2;$$

es ist speziell auf die Darst. von solchen Ketonss. berechnet, bei welchen die Methylengruppe neben dem Carbonyl dialkyliert ist, wurde aber bisher nur für die Gewinnung der Lävulinsäure aus Bernsteinchloridestersäure verwertet (vgl. das folgende Referat). — Die Bereitung der benötigten *Chloridestersäuren* geschieht am besten wie folgt: Aus dem Säureanhydrid und Na-Äthylat wird in eisgekühlter, alkoh. Lsg. das Na-Salz der Esters. (beim vorsichtigen Arbeiten neben nicht allzuviel Dinatriumsalz der S.) erhalten; dieses zerlegt man mit verd. Schwefels. und erwärmt dann die Esters. mit PCl_5 auf ca. 70°. — Die Verss. mit *Bernsteinsäure* ergaben folgendes: *Bernsteinsäureanhydrid*, $\begin{matrix}CH_2{\cdot}CO\\ |\\ CH_2{\cdot}CO\end{matrix}\!\!>\!O$, stellt man am vorteilhaftesten durch Erwärmen der S. mit Acetylchlorid auf 50° her. — Das Na-Salz der Esters., $NaO_2C{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2C_2H_5$, wird aus A. durch Ä. in Form aus sehr feinen, seidenglänzenden Nadeln bestehender Aggregate gefällt, die hygroskopisch sind und, noch alkoholhaltig, bei niederer Temperatur schm.; auch völlig trocken ist es zerflieſslich; sll. in W., A.; fast unl. in Ä., Lg. — Der *Bernsteinsäuremonoäthylester*, $HOOC{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2C_2H_5$, ist eine ölige Fl. von sehr saurem Geschmack; der Dampf riecht stechend; Kp_{42}. 172° unter teilweisem Zerfall in den Diäthylester und die freie S., bezw. deren Anhydrid; sll. in W., A., Ä. — *Bernsteinsäureäthylesterchlorid*, $Cl{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}$

$COOC_2H_5$. Öl; Kp_{42}. 115° unter teilweiser Zers. in Bernsteinsäureanhydrid u. Chloräthyl, bezw. Isomerisation zum Dichlorid und Diäthylester. — Mit Phenylhydrazin liefert das Esterchlorid das *Bernsteinsäureäthylesterphenylhydrazid*, $C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, das bei 107° schm. und in Ä. l. ist. — Das aus dem Dichlorid entstehende *Diphenylhydrazid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, vom F. 167°, ist dagegen fast unl. in Ä., so dafs eine Trennung dieser Verbb., mithin ein Nachweis der beiden Chloride nebeneinander, leicht möglich ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 641—47. 20/7.) Stelzner.

E. E. Blaise, *Neue Synthese der Lävulinsäure.* Tropft man eine Benzollsg. von *Bernsteinsäuremonoäthylesterchlorid*, $Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ (vgl. das voranstehende Ref.) in eine ebensolche von Zinkmethyl unter Umschütteln ein, wobei die Temperatur 10—15° nicht übersteigen soll, so scheidet sich ein dickes Öl ab; nach beendigter Rk. zers. man mit W., wobei viel Methan entwickelt wird, säuert mit Schwefels. an, giefst die Benzolschicht ab, wäscht sie mit angesäuertem W., trocknet mit Na-Sulfat, destilliert das Bzl. ab und fraktioniert im Vakuum; bei 102—105° gehen unter 22 mm Druck etwa 50% der Theorie *Lävulinsäureäthylester*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, über; Kp_{760}. 201° unter geringer Zers. — Die durch Verseifung erhaltene *Lävulinsäure*, $C_5H_8O_3$ (Krystalle; F. 33°; Kp_{15}. 148—150°), wurde durch Überführung in ihr *Semicarbazon*, $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, charakterisiert, feine Nadeln aus viel A.; F. 187° unter Zers. — Verwendet man zur Darst. der Lävulins. ein Esterchlorid, welches durch Einw. von $POCl_3$ auf das Na-Salz gewonnen wurde, so lassen sich im Reaktionsprod., neben nur wenig Lävulinsäureester, Bernsteinsäureester und etwas *Isocaprolakton* nachweisen; letzteres ist aus asymmetrischem Bernsteinsäuredichlorid nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2-CCl_2 \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>O + Zn(CH_3)_2 = \begin{matrix} CH_2-C(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>O + ZnCl_2$$

entstanden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 647—50. 20/7.) Stelzner.

E. Carlinfanti, *Studien über einige Derivate des Pinakolins. (II. Mitteilung.)* (Vergl. Gaz. chim. ital. **27**. II. 387; C. **97**. II. 1105.) Um zu entscheiden, ob das anormale Verhalten des Cyanhydrins des Pinakolins, $(CH_3)_3C \cdot C(OH)(CN)(CH_3)$, gegen verseifende Mittel dem Einflufs der Gruppe $(CH_3)_3C \cdot$ zuzuschreiben ist, oder aber darauf beruht, dafs das Pinakolin mit HCN in einer tautomeren Form $(CH_3)_3C \cdot CH\!-\!O\!-\!CH_2$ (ringförmig: $\overline{\,CH—O—CH_2\,}$) reagiert, studierte Vf. das Verhalten der von Glücksmann (Monatshefte f. Chemie **10**. 771) bei der Oxydation von Pinakolin mit k. $KMnO_4$ erhaltenen *Ketonsäure* $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot COOH$ gegen HCN, da diese in keiner tautomeren Form existieren kann. Weil jedoch beim Auflösen dieser S. in HCN und Zufügen von HCl sich ein Gleichgewichtszustand bildet zwischen dieser S., ihrem Nitril und HCN, benutzte Vf. zu seiner Unters. den *Äthylester* dieser Ketonsäure, $(CH_3)_3C \cdot COCOOC_2H_5$, farblose Fl. von scharfem, aromatischem Geruch, D^0. 0,9716, D^{15}. 0,9583, Kp_{16}. 67—68°. Vf. erhielt denselben in guter Ausbeute beim Auflösen von 5 g Ketons. in 10 ccm A. u. Durchleiten eines trockenen HCl-Gasstromes. (*Phenylhydrazinderivat*, $C_{14}H_{20}N_2O_2$, aus A. schöne Nadeln, F. 42—43°, die sich am Licht gelblich färben.) Bei der Einw. von HCl (D. 1,18) auf ein Gemenge dieses Äthylesters mit Cyankalium bei 0° gewann Vf. das betreffende *Cyanhydrinderivat*, $(CH_3)_3C \cdot C(OH)(CN) \cdot COOC_2H_5$, farblose Fl., D^0. 1,0462, D^{15}. 1,333, Kp_{15}. 119—121°, in einer Ausbeute von 75% des angewandten Esters. Bei der Verseifung mittels 10%iger wss. KOH-Lsg. regenerierte die Glücksmann'sche Ketons. $C_6H_{10}O_3$, F. 88—90°, die noch durch ihr Phenylhydrazinderivat $C_{12}H_{16}O_2N_2$, F. 156—158°, identifiziert wurde.

Nach den Ergebnissen dieser Verss. ist das anormale Verhalten des Cyanhydrins des Pinakolins bei der Verseifung dem Einflufs der Gruppe $(CH_3)_3C\cdot$ zuzuschreiben. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 269—75. 3/6. [Febr.] Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab. Rom.) ROTH.

H. Rodewald und **A. Kattein**, *Über die Herstellung von Stärkelösungen und Rückbildung von Stärkekörnern aus den Lösungen.* Wenn man Stärke von Weizen, Kartoffeln und Reis mit einer Lsg. von Jodjodkalium übergiefst, u. zwar in solchen Mengen, dafs auf 100 Teile trockener Stärke 15 Teile Jod u. 200—300 W. kommen, und die Mischung im zugeschm. Rohre 15 Min. lang auf 130° erhitzt, so erhält man eine grünlichbraune Fl., die im wesentlichen aus überschüssiger Jodlsg., sehr geringen Mengen gel. Jodstärke und etwas Zucker besteht. Die Jodstärkekörner zeigen sich mkr. verändert und lösen sich in W. auf. Man kann die Jodstärke von der Jodlsg. vollständig durch Dialysieren trennen, wobei man erstere als intensiv blaue Lsg. auf der Membran gewinnt, sobald man genügend W. genommen hat. Die blaue Lsg. läfst sich klar filtrieren. Durch Titrieren mit unterschwefligsaurem Natrium wurde der Jodgehalt bestimmt u. derselbe vorläufig konstant zu 14,3—14,85% der Trockensubstanz ermittelt. Erhitzt man die blaue Lsg., welche etwa 2% Trockensubstanz besitzt, über freiem Feuer, so spaltet sich die Jodstärke, indem Jod frei wird, welches man mittels Dampfstromes völlig beseitigen kann. Die zurückbleibende Stärkelsg. ist klar oder höchstens von weifslich trübem Schein. Beim langsamen Abkühlen findet eine weifse Ausscheidung statt, welche, mkr. betrachtet, die Form der Stärkekörner zeigt. Sie ist nahezu kugelig, gleichgültig, von welcher Stärke man ausging. Das Filtrat enthält Stärke gelöst, giebt mit Jodlsg. eine intensive Färbung, welche durch Jodkalium flockig gefällt wird. Darin ist der Grund zu suchen, weshalb bei der Darst. von Jodstärkekörnern diese nicht eher in Lsg. gehen, als bis das Jodkalium entfernt ist.

Die in der Kälte ausgeschiedenen Stärkekörner werden durch Jod typisch blau, sind getrocknet in k. W. unl. und werden durch Kochen schwer verkleistert. Kalilauge verquellt die Stärkekörner zu Kleister. Die übrigen Eigenschaften werden Vff. noch beschreiben. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **24**. 628—30. 13/7. [6/7.*] Kiel.) PROSKAUER.

Giacomo Ponzio, *Über ein Ketopseudonitrol.* (Gaz. chim. ital. **29**. I. 358—62. — C. **99**. II. 33.) ROTH.

G. Frerichs, *Über die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat und Kaliumrhodanat auf Chloracetylurethane und Chloracetylharnstoffe.* (Fortsetzung von S. 286). Die Einw. des KCNS auf Chloracetylharnstoff in wss. Lsg. verläuft in gleicher Weise, wie in alkoh. Lsg. Es wird auch hier ohne Zweifel intermediär Isorhodanacetylharnstoff gebildet, der sich dann in Thiohydantoin und Cyans. spaltet, welch letztere sich mit dem W. zu CO_2 und Harnstoff umsetzt. Von den Zersetzungsprodd. der Cyans. liefs sich der Harnstoff nicht isolieren. Rhodanacetylharnstoff entsteht hier nicht. — Auch die Einw. des KCNS auf Chloracetylmethylharnstoff verlief in alkoh. und wss. Lsg. in gleichem Sinne. Es entstand aus dem in beiden Fällen intermediär gebildeten Isorhodanacetylmethylharnstoff — 1. *normaler Rhodanacetylmethylharnstoff*, $CO(NHCH_3)(NHCOCH_2SCN)$, äufserst feine, verfilzte Nadeln aus h. W., zers. sich, ohne zu schm., fast unl. in k., leichter l. in h. W. und h. A., wird von Natronlauge zu Thioglykols. verseift. — 2. *Thiohydantoin* und — 3. *Methylcarbonimid*, $CONCH_3$. Die sekundären Zersetzungsprodd. des Methylcarbonimids, eines Gases von äufserst heftigem, erstickendem Geruch, konnten nicht isoliert werden.

Die Richtigkeit der in vorhergehendem vom Vf. über den zwischen den Chloracetylharnstoffen und dem KCNS vor sich gehenden Reaktionsprozefs aufgestellten Theorie wird durch die Einw. des KCNS auf *Chloracetylphenylharnstoff*, $CO(NHC_6H_5)$

($NHCOCH_2Cl$) bestätigt. Letzterer lange, weiche, seidenglänzende Nadeln aus A., F. 160°, zll. in A., fast unl. in W., entsteht aus Chloracetylchlorid und Phenylharnstoff. Der Staub reizt die Haut in hohem Grade. Die bei der Einw. des KCNS auf *Chloracetylphenylharnstoff* zu erwartenden Prodd.: Rhodanacetylphenylharnstoff, Thiohydantoin und Phenylcarbonimid wurden thatsächlich, letzteres jedoch nur in Form seiner Umsetzungsprodd., CO_2 und Diphenylharnstoff, bezw. Phenylurethan, erhalten. Der *Rhodanacetylphenylharnstoff*, $CO(NHC_6H_5)(NHCOCH_2SCN)$, ein weifses, lockeres, in den meisten Lösungsmitteln so gut wie unl. Pulver, das sich zers., ohne zu schm., entstand sowohl in wss., wie auch in alkoh. Lsg. nur in sehr geringer Menge. — Am Schlufs der Abhandlung fafst Vf. die Resultate seiner Verss. über die Einw. von KHS und KCNS auf die Chloracetylurethane und -harnstoffe nochmals kurz zusammen. (Arch. der Pharm. **237**. 321—31. 20/7. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

G. Frerichs und **H. Beckurts**, *Über die Einwirkung von aromatischen Aminen auf Chloracetylurethane und Chloracetylharnstoffe.* Aromatische Glycinylderivate der Harnstoffe. Diese Verbb. entstehen durch die Einw. aromatischer Amine auf die Chloracetylderivate der Harnstoffe bei Wasserbadtemperatur. Sie krystallisieren gut aus reinem oder verd. A. — *Phenylglycinylharnstoff*, $CO(NH_2)(NHCO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5)$, glänzende, flache Nadeln, F. 176°. — *o-Tolylglycinylharnstoff*, $CO\cdot(NH_2)(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_7H_7)$, feine, weifse, wollige Nadeln, F. 196°. — *p-Tolylglycinylharnstoff*, $CO(NH_2)(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_7H_7)$, feine, spröde Nadeln, F. 178°. — *p-Äthoxyphenylglycinylharnstoff*, $CO(NH_2)(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5)$, feine, wollige Nadeln, F. 177°. — *Methylphenylglycinylharnstoff*, $CO(NH_2)[NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_6H_5)]$, feine, glzde. Nadeln, F. 200°. - *Äthylphenylglycinylharnstoff*, $CO(NH_2)\cdot[NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)(C_6H_5)]$, feine, glzde. Nadeln, F. 200°. — *Phenylglycinylmethylharnstoff*, $CO(NH\cdot CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5)$, glzde. Nadeln, F. 145°. — *p-Äthoxyphenylglycinylmethylharnstoff*, $CO(NH\cdot CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5)$, kleine, glänzende Blättchen, F. 170°. — *Phenylglycinylphenylharnstoff*, $CO(NH\cdot C_6H_5)(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5)$, glänzende, wollige Nadeln, F. 160°. — *o-Tolylglycinylphenylharnstoff*, $CO(NH\cdot C_6H_5)(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_7H_7)$, feine, weiche Nadeln, F. 175°. — *p-Tolylglycinylphenylharnstoff*, $CO(NH\cdot C_6H_5)(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_7H_7)$, wollige Nadeln, F. 176°. — *p-Äthoxyphenylglycinylphenylharnstoff*, $CO(NH\cdot C_6H_5)(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5)$, seidenglänzende, weiche Nadeln, F. 154°. — *Phenylglycinyl-p-äthoxyphenylharnstoff*, $CO(NH\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5)(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5)$, kleine, glänzende Nadeln, F. 162°. — *o-Tolylglycinyl-p-äthoxyphenylharnstoff*, $CO(NH\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5)\cdot(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_7H_7)$, kleine, glänzende Nadeln, F. 183°. — *p-Tolylglycinyl-p-äthoxyphenylharnstoff*, $CO(NH\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5)(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_7H_7)$, lange, seidenglänzende Nadeln, F. 172°. — *p-Äthoxyphenylglycinyl-p-äthoxyphenylharnstoff*, $CO\cdot(NH\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5)(NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5)$, glänzende Nadeln aus Eg., F. 162°, swl. in A.

Aromatische β-Hydantoine. Beim Erhitzen der Chloracetylderivate der Urethane mit aromatischen Aminen auf dem Wasserbade erfolgt ebenfalls zuerst ein Austausch des Cl-Atoms gegen den Aminrest, doch läfst sich das entstandene Glycinylderivat nur dann isolieren, wenn der zu erhitzenden M. etwas A. zugesetzt und das Erhitzen rechtzeitig unterbrochen wird. Im anderen Falle spaltet sich aus dem Glycinylderivat unter Ringschliefsung A. ab, und es entstehen aromatische β-Hydantoine. — *β-Phenylhydantoin*, $\overline{CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH}$, lange, glänzende Nadeln aus verd. A., F. 193—194°. — *β-p-Tolylhydantoin*, $\overline{CO\cdot N(C_7H_7)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH}$, glänzende Nadeln aus A., F. 213°. — *β-o-Tolylhydantoin*, $\overline{CO\cdot N(C_7H_7)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH}$

grofse, farblose, spiefsige Krystalle aus A., F. 180°. — *β-p-Äthoxyphenylhydantoin*, $\overline{CO \cdot N(C_6H_4 \cdot OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH}$, glänzende, spröde Nadeln aus Eg., F. 234°, swl. in A., unl. in W. — *Phenylglycinyläthylurethan*, $CO(OC_2H_5)(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)$, flache, glänzende Nadeln aus verd. A., F. 80° unter Zers. — *o-Tolylglycinyläthylurethan*, $CO(OC_2H_5)(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_7H_7)$, glänzende Nadeln, F. 120° unter Zers. — *p-Tolylglycinyläthylurethan*, $CO(OC_2H_5)(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_7H_7)$, weiche Nadeln, die zwischen 90 und 100° unter Zers. schm. — *p-Äthoxyphenylglycinyläthylurethan*, $CO(OC_2H_5) \cdot (NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5)$, weiche Nadeln, F. gegen 100°.

Die aromatischen Glycinylderivate des Urethans sind ll. in A., Ä. u. verd. SS., unl. in W., werden durch k. Natronlauge in A. und hydantoinsaure Salze verseift und ebenso durch Erhitzen auf dem Wasserbade für sich in A. und *β*-Hydantoine zerlegt. Die gleiche Zers. (in NH_3, bezw. NH_2R und *β*-Hydantoine) erleiden auch die Glycinylderivate der Harnstoffe, doch bedarf es hier einer höheren Temperatur. Dieser Rk. sind jedoch nur die aus primären Aminen, nicht aber die aus sekundären Aminen u. Chloracetylharnstoffen entstehenden Glycinylderivate fähig. Ebensowenig entstehen aus Chloracetylurethanen und sekundären Aminen unter Abspaltung von A. Hydantoine, vielmehr werden hier lediglich die sekundären Glycinylderivate gebildet. Diese sind in verd. SS. nicht l. und werden beim Erhitzen auf höhere Temperatur vollkommen zers. — *Methylphenylglycinyläthylurethan*, $CO(OC_2H_5)[NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_6H_5)]$, glänzende Schuppen aus verd. A., F. 117°. — *Methylphenylglycinylisobutylurethan*, $CO(OC_4H_9)[NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_6H_5)]$, feine Nadeln aus verd. A., F. 103°.

Ferner gelang es, die aromatischen *β*-Hydantoine durch Erhitzen der betreffenden Chloracetylharnstoffe mit alkoh. Kalilauge und darauffolgendes Ansäuern mit HCl darzustellen. — Die aromatischen *β*-Hydantoine bilden mit Alkalien in W. ll., in überschüssiger Lauge und A. swl., aus A. gut krystallisierende Salze der betr. Hydantoinss., $NH_2 \cdot CO \cdot NR \cdot CH_2 \cdot COOH$, die beim Zersetzen mit SS. jedoch nicht die freien Hydantoinss. liefern, sondern die Hydantoine regenerieren. Durch doppelte Umsetzung erhält man aus den K-Salzen leicht die übrigen, in W. entweder swl. oder unl. Salze. Analysiert wurde nur das p-äthoxyphenylhydantoinsaure Kalium. (Arch. der Pharm. **237**. 331—46. 20/7. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. Herzogl. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

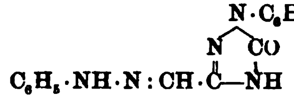
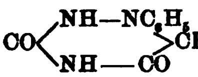
G. Frerichs und **H. Beckurts**, *Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloracetylharnstoffe und Chloracetylurethan.* 20 g eines Chloracetylharnstoffes wurden mit 2 Mol. Phenylhydrazin und 200 ccm A. unter Rückflufs einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten der intensiv gelbrot gefärbten Fl. schied sich eine reichliche Menge gelber Krystalle aus, die mit A. und w. W. gewaschen u. mit verd. HCl u. 4—500 ccm W. erwärmt wurden. Der unl. Teil (im folgenden Prod. I. genannt) wurde aus A. umkrystallisiert. Das noch w. salzs. Filtrat lieferte auf Zusatz von NH_3 einen weifsen, flockigen Nd. (im folgenden Prod. II. genannt), der ebenfalls durch Umkrystallisieren aus A. gereinigt wurde. Aus der gelbroten, alkoh., etwas konz. Mutterlauge des ursprünglichen Reaktionsprod. schied sich auf Zusatz von viel salzsäurehaltigem W. u. NaCl ein gelber, flockiger, amorpher Nd. (Prod. III.) ab, dessen nähere Unters. noch aussteht. Aus Chloracetylurethan u. Phenylhydrazin erhielten Vff. bei der gleichen Behandlung nur zwei Verbb., einen in salzsäurehaltigem W. unl., krystallinischen, dem Prod. I. entsprechenden und einen amorphen, gelben, dem Prod. III. entsprechenden Körper; letzterer ist ebenfalls noch nicht weiter untersucht.

Die als Prod. II. bezeichneten Harnstoffderivate sind Verbb. der a. Phenylhydrazidoessigs. Sie verhalten sich gegen Aldehyde und Ketone wie das Phenylhydrazin

selbst, liefern bei der Verseifung die a. Phenylhydrazidoessigs., $C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$, und reduzieren alkal. Kupferlsg. bereits in gelinder Wärme. — *a. Phenylhydrazidoacetylharnstoff*, $CO(NH_2)[NHCOCH_2N(NH_2)C_6H_5]$, glänzende, farbl. Nadeln, F. 188°, swl. in W. und k. A., leichter in h. A., sll. in verd. SS. Die *Benzaldehydverbindung*, $C_{16}H_{16}N_4O_2$, farblose Nadeln, schm. bei 219°. — *a. Phenylhydrazidoacetylmethylharnstoff*, $CO(NHCH_3)[NHCOCH_2N(NH_2)C_6H_5]$, F. 185°, gleicht der vorigen Verb. Das *Benzaldehydderivat*, $C_{17}H_{18}N_4O_2$, schm. bei 238°. — *a. Phenylhydrazidoacetylphenylharnstoff*, $CO(NHC_6H_5)[NHCOCH_2N(NH_2)C_6H_5]$, farbl. Nadeln, F. 180°, in A. und verd. SS. schwerer l., als die beiden vorhergehenden Verbb. Die *Benzaldehydverbindung*, $C_{22}H_{20}N_4O_2$, kleine, farblose Nädelchen, schm. bei 177°. — *a. Phenylhydrazidoacetyl-p-äthoxyphenylharnstoff*, $CO(NHC_6H_4OC_2H_5)[NHCOCH_2N(NH_2)C_6H_5]$, weiche, filzige Nadeln, F. 169°. Das *Benzaldehydderivat*, $C_{24}H_{24}N_4O_3$, glänzende, farblose Nadeln, schm. bei 179°.

In den als Prod. I. bezeichneten Derivaten des Phenyl- u. p-Äthoxyphenylharnstoffs — das Derivat des Methylharnstoffes ging verloren — liegen höchst wahrscheinlich Derivate der Phenylhydrazidoglyoxyls., $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot COOH$, vor, die aus den zuerst entstandenen Verbb. der s. Phenylhydrazidoessigs., $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, durch spontane Oxydation entstanden sind. — *Phenylhydrazinglyoxylylphenylharnstoff*, $CO(NHC_6H_5)(NHCOCHNNHC_6H_5)$, gelbe, glänzende Nadeln, F. 197°, unl. in W., swl. in k., leichter in h. A. u. Eg. — *Phenylhydrazinglyoxylyl-p-äthoxyphenylharnstoff*, $CO(NHC_6H_4OC_2H_5)(NHCOCHNNHC_6H_5)$, F. 151°, gleicht dem vorigen. Beide Verbb. reduzieren FEHLING'sche Lsg. erst nach längerem Erhitzen.

Die nähere Unters. der dem Prod. 1. entsprechenden Derivate des Harnstoffes und des Urethans ergab, dafs die beiden Verbb. identisch waren. Ihre B. ist so zu erklären, dafs anfangs ebenfalls Derivate der Phenylhydrazidoglyoxyls., $CO(OC_2H_5)(NH \cdot \mathbf{CO} \cdot CHNNHC_6H_5)$, bezw. $CO(NH_2)(NH\mathbf{CO}CHNNHC_6H_5)$, entstehen, auf deren **CO**-Gruppe dann ein weiteres Molekül Phenylhydrazin einwirkt, worauf unter Austritt von A., bezw. NH_3 Ringschliefsung erfolgt. Der so entstandenen *Verbindung* $C_{15}H_{13}N_5O$ kommt die Konstitutionsformel I. zu. Etwas gelblich gefärbte Nadeln,

I.  II. 

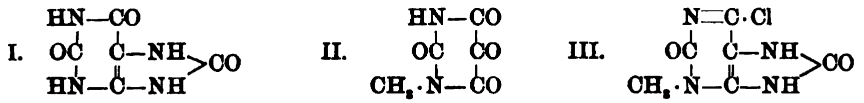
F. 275°, swl. in k. A., W. und Eg., etwas leichter l. in h. A. und h. Eg., besitzt schwachen Säurecharakter. Ag-Salz, $C_{15}H_{12}AgN_5O$, durch Versetzen der ammoniakalischen Lsg. mit $AgNO_3$.

a. Phenylhydrazidoacetylharnstoff u. -methylharnstoff spalten beim Erhitzen auf 200° in analoger Weise, wie die aromatischen Glycinylderivate der Harnstoffe, NH_3, bezw. NH_2CH_3 ab und gehen durch Ringschliefsung in das *n-Phenyldiketotetrahydro-α-triazin (Glykolylphenylsemicarbazid)* von der Konstitution II. über. Kleine, harte Oktaeder aus Eg., die Säurecharakter besitzen, F. 229°, swl. in A. (Arch. der Pharm. **237**. 346—58. 20/7. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. Herzogl. Techn. Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

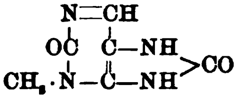
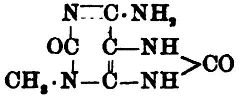
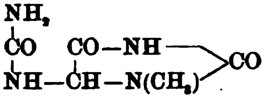
Emil Fischer und **Friedrich Ach**, *Über die Isomerie der Methylharnsäuren.* Die bisher gebräuchliche Formel I. für die Harns. läfst nur die Existenz von vier Monomethylharnss. voraussehen, welche sämtlich bekannt sind (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 461; C. **99**. I. 834); aufserdem wurde aber durch v. LOEBEN (LIEBIG's Ann. **298**. 181; C. **98**. I. 205) nach der Methode BEHREND's noch eine fünfte Monomethylharns., die δ-S., dargestellt, u. neuerdings erhielten die Vff. durch Methylierung des harnsauren Kaliums in essigsaurer Lsg. noch ein sechstes Isomeres, die ζ-Methylharns. Wie sich durch ihre Umsetzungen nachweisen liefs, besitzen sowohl die α-, als auch

die δ- und ζ-S. das Methyl in Stellung 3. Die Vff. glauben nicht, dafs diese Isomerie durch die Annahme verschiedener Molekulargröfse oder das Vorliegen von Laktim- und Laktamformen zu erklären sei, auch sind sie der Ansicht, obwohl es gelang, die δ- in die ζ-S. umzuwandeln und umgekehrt, dafs man auf stereochemischem Wege nur zu einer geswungenen und unbefriedigenden Erklärung der beobachteten Erscheinungen gelangen könne. — *Darstellung der ζ-Methylharnsäure.* Die Methylierung des harns. K wurde in essigs. Lsg. durch Erhitzen mit CH_3J oder CH_3Cl unter Druck auf 100° vorgenommen; man erhielt hierbei ein Gemisch etwa gleicher Teile Harns. u. ζ-Methylharns., deren Trennung durch die K-Salze bewirkt wurde. Harns. und ζ-Methylharns. krystallisieren aus W. gemeinsam in ganz einheitlich aussehenden Formen mit etwa $2^1/_2$ Mol. W., gehen also, ähnlich wie die Harns. mit ihrem α-(3-)Methylderivat, mit einander eine Art Molekularverb. ein. Die ζ-Methylharns. scheidet sich aus W. in mkr. kurzen Prismen oder rechteckigen Tafeln ab, die 1 Mol. H_2O enthalten, das sie bei 150° in einigen Stunden völlig abgeben; l. in ca. 600 Tln. sd. W.; verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schm.; giebt die Murexidrk. sehr stark; reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. — K-Salz. Glänzende, asbestartige, wasserhaltige Nädelchen, die sich oberhalb 130° zers. u. wahrscheinlich 2 Atome Metall enthalten. — Saures Na-Salz, $C_6H_5N_4O_3Na + 4H_2O$. Gallertartiger Nd., der sich in einigen Tagen in kugellförmige Aggregate feiner Nädelchen umwandelt; zwl. in k. W. — Saures Ba-Salz, $(C_6H_5N_4O_3)_2Ba + 4H_2O$. Konzentrisch verwachsene Nädelchen oder Prismen; giebt bei 125—130° 3 Mol., bei 180° den Rest des W. ab. — Saures Ca-Salz, $(C_6H_5N_4O_3)_2Ca + 2H_2O$. Glänzende Nadeln aus ca. 400 Tln. h. W.; wird bei 180° wasserfrei. — Bei der Oxydation mit $KClO_3 + HCl$ geht die ζ-Methylharns. in *Monomethylalloxan* (II.) über, was beweist, dafs die CH_3-Gruppe an N gebunden im Alloxankern sitzt. — Die *Methylierung* der S. führt, je nach den Versuchsbedingungen, zu verschiedenen Prodd.; in alkal. Fl. entsteht bei

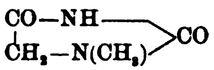
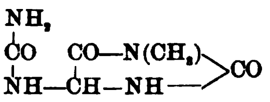
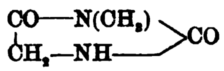


0—20° *Hydroxycaffeïn* und *1,3-Dimethylharnsäure*, bei 35—40° viel Hydroxycaffeïn u. etwas *Tetramethylharnsäure*, bei weiterer Temperatursteigerung bildet sich immer mehr der letzteren. — Durch 5—6-stündiges Erhitzen mit $POCl_3$ auf 130° geht die ζ-Methylharns. in *3-Methyl-2,8-dioxy-6-chlorpurin* (III.) über; glänzende, ziemlich derbe Nadeln aus 105—110 Tln. sd. W.; enthält 1 Mol. H_2O, das bei 120° entweicht; zers. sich oberhalb 300°; wl. in Aceton, $CHCl_3$, Essigester; ll. in verd. Alkalien und Carbonaten. — Na-Salz. Fast rechtwinklige, in konz. Lauge unl. Kryställchen. — NH_4-Salz. Nadeln; swl. in k. W. — Ba-Salz. Nadeln aus W. — Die Basizität der Verb. III. ist gering; mit konz. Salzs. entsteht ein in verd. S. l. Chlorhydrat, das beim Kochen der Fl. ein Gemisch von ζ- und δ-Methylharns. ergiebt. — Durch Reduktion des Chlorkörpers mit HJ + P bildet sich *3-Methyl-2,8-dioxypurin* (IV.); dasselbe krystallisiert aus ca. 40 Tln. sd. W. in ziemlich derben, wasserhellen Prismen, die bei weiterer Abkühlung der Fl. unter Knistern und Herumspringen der Teilchen zu Pulver zerfallen, während sich nun Blättchen auszuscheiden beginnen, die $^1/_2$ Mol. H_2O enthalten; die Base löst sich in ca. 35—40 Tln. W. und zers. sich bei hoher Temperatur, ohne zu schm.; ll. in verdünnten SS., Alkalien, NH_3; giebt nicht die Murexidrk.; liefert bei erschöpfender Methylierung *3,7,9-Trimethyl-2,8-dioxypurin.* — Durch Erhitzen von 3-Methyl-2,8-dioxy-6-chlorpurin mit NH_3 auf 135—140° bildet sich *3-Methyl-6-amino-2,8-dioxypurin* (V.); undeutlich krystallinisches Pulver, das sich beim Erhitzen zers., ohne zu schm.; swl. in h. W.; nur schwach basisch. — Chlorhydrat. Zu Büscheln vereinigte Nädelchen aus 20 Tln. 5%ig. Salzs. — Au-

Salz. Gelbe, biegsame Nadeln. — Sulfat. Häufig zu Kugeln vereinigte Nadeln oder Spiefse; ll. — K- und Na-Salz. In W. sll., in konz. Laugen unl. Nädelchen. — W. Salpeters. zerstört die Base leicht; die Lsg. giebt die Murexidrk. stark. — Bei der Methylierung auf nassem Wege entsteht Hydroxycaffeïn; in einem Falle wurde eine aus wenig W. in verfilzten Nadeln krystallisierende Verb. gewonnen, die beim Kochen mit Mineralss. in 3,7,9-Trimethylharns. überging und wahrscheinlich ein *Trimethyldioxyjodpurin* war. — Erhitzt man 3-Methyl-2,8-dioxy-6-chlorpurin mit $POCl_3$ auf 140—145°, so l. es sich unter B. von *3-Methylchlorxanthin*, $C_6H_5N_4O_2Cl + H_2O$. Vergleicht man die ζ- mit der δ-Methylharns., so findet man in den physikalischen Eigenschaften die gröfste Ähnlichkeit; die beiden SS. lassen sich jedoch durch ihr Verhalten gegen $POCl_3$ bei 130° scharf von einander unterscheiden; die erstere wandelt sich bei dieser Rk., wie oben erwähnt, in 3-Methyl-2,8-dioxy-6-chlorpurin um, die letztere bleibt gröfstenteils unverändert, und nur ein kleiner Teil geht unter B. von 3-Methylchlorxanthin in Lsg.; letztere Umwandlung wird erst vollstän-

IV.

V.

VI.


diger, wenn man $8^1/_2$ Stunden auf 140—145° erhitzt. — Zur Charakterisierung der *δ-Methylharnsäure* kann deren neutrales K-Salz dienen, das in mkr. Nädelchen krystallisiert, in W. ll., in A. unl. ist. — Die Methylierung der δ-S. in alkal. Lsg. ergab Tetramethylharns. — Die *Verwandlung der ζ- in die δ-Methylharnsäure* läfst sich mit Hilfe des 3-Methyl-2,8-dioxy-6-chlorpurins bewirken, welches beim Kochen mit verd. SS. leicht ein Gemisch von ζ- und δ-S. ergiebt; in kleinerer Menge entsteht letztere auch durch Erhitzen der ersteren mit rauch. Salzs. auf 100°, weit leichter in alkal. Lsgg. bei der gleichen Temperatur; umgekehrt läfst sich die δ- in die ζ-S. partiell durch rauchende Salzs. bei 100° umwandeln. — Oxydiert man die Monomethylharnss. mit $KMnO_4$ oder PbO_2, so erhält man aus der α-, ζ- u. 9-Methylharns. ein *α-Methylallantoin* (VI.) vom F. (korr.) 255—259° unter Zers., welches v. Loeben auch aus der δ-S. gewonnen hat. Beim Erwärmen mit HJ geht dieses Methylallantoin in ein *Methylhydantoin* (VII.) über, welches bei 248—250° unter Zers. schm. und identisch ist mit dem von Salkowski aus Sarkosin synthetisierten. Oxydiert man dagegen die 1- und 7-Methylharns., so kommt man zum *β-Methylallantoin* (VIII.), das in Prismen mit 1 Mol. H_2O krystallisiert und, rasch erhitzt,

VII.

VIII.

IX.


bei 225—227° (korr.) schm.; bei der Einw. von HJ liefert es ein dem obigen isomeres *α-Methylhydantoin* (IX.) vom F. 184—185° (korr.), das mit dem durch Methylieren von Hydantoin erhältlichen identisch ist. — Diese Ergebnisse zeigen, dafs die *Allantoinbildung aus Harnsäure* ein komplizierterer Prozefs ist, als man bisher angenommen hat; da statt der 4 aus den 4 verschieden konstituierten Methylharnss. zu erwartenden Methylallantoine in der That nur 2 entstehen, so bleibt nur die Erklärung über, dafs bei dieser Rk. intermediär beide Ringe des Harnsäurekomplexes geöffnet werden unter B. von Zwischenprodd., die von der 1- u. 7-, bezw. der 3- u. 9-Methylharns. zu demselben Methylallantoin führen. (Sitzungsber. Königl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1899** [35]. 633—62. 28/7. I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

W. Markownikoff, *Aus dem Gebiete der cyklischen Verbindungen.* I. *Über Methylpentamethylen und seine Derivate.* (LIEBIG's Ann. **307**. 335—67. — C. **99**. I. 1211.) HELLE.

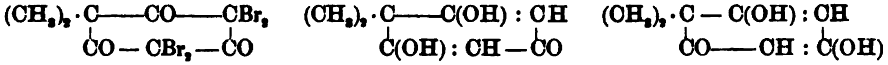
W. Markownikoff, *Aus dem Gebiete der cyklischen Verbindungen.* II. *Über die Struktur der sogenannten Hexanaphtencarbonsäure.* (LIEBIG's Ann. **307**. 367—74. — C. **99**. I. 1213.) HELLE.

A. Piccinini, *Einwirkung von Diazoessigester auf Pyrrol, n-Methylpyrrol und einige Indole.* (Gaz. chim. ital. **29**. I. 363—71. — C. **99**. I. 1073.) ROTH.

L. Marchlewski, *Gossypol, ein Bestandteil der Baumwollensamen.* Bei der Reinigung des Baumwollensamenöls mit Natronlauge geht in diese neben Fettss. (durch Kalk zu entfernen) und Oxydationsprodd. ein phenolartiger Körper, das *Gossypol*, $C_{18}H_{14}O_4$ (? oder $C_{32}H_{24}O_{10}$) = $C_{18}H_{12}O_2(OH)_2$. Die Reindarst. erfolgt durch häufiges Umkrystallisieren aus Eg. u. dann Fällen der alkoh. Lsg. mit Essigs. von 50°/₀. Goldschimmernde Schüppchen, mkr. platte Prismen, F. 188°. In organ. Mitteln ll., in W. unl. Konz. Schwefels. löst mit kirschroter Farbe. Die alkal. Lsg. ist erst gelb, oxydiert sich aber schnell unter Violettfärbung, die allmählich verblaſst. Reduziert FEHLING'sche und ammoniakalische Silberlsg. Brom u. Salpeters. wirken substituierend u. oxydierend. Die Prodd. der vorsichtigen Oxydation besitzen Färbekraft, sehr schwache das Gossypol selbst, das auch als Beize zu wirken vermag. Acetat und das Benzoat sind in organischen Mitteln ll., unkrystallinische Pulver. Ist kein Glykosid; enthält keine Oxalkylgruppen. $C_{18}H_{12}O_4Pb$, unl. Nd.; wird durch H_2SO_4 und H_2S nicht zers. (J. pr. Chem. [2] **60**. 84—90. 10/7. [Mai]. Manchester.) RASSOW.

R. Boehm, *Über Filicinsäure.* Die bei Einw. von NaHO und Zn-Staub auf Filixsäure neben Fettss. und vier homologen Phloroglucinen entstehende *Filicins.* (Arch. exp. Pathol. und Pharmak. **38**. 35; C. **96**. II. 1037; LIEBIG's Ann. **302**. 171; C. **98**. II. 918) $C_8H_{10}O_3$ verdankt ihre sauren Eigenschaften nicht einem Carboxyl, sondern der Atomgruppierung CO·CH : C(OH), sie steht demnach den 1,3-Diketonen nahe und giebt daher mit $FeCl_3$ in alkoh. und wss. Lsg. intensiv rote bis rotbraune Färbung. Sie enthält als Skelett einen Ring von sechs C-Atomen, deren eines mit gem-$(CH_3)_2$ verbunden ist, da bei der Oxydation mit $KMnO_4$ hauptsächlich Dimethylmalons. entsteht. Die Monomethyl- und -äthyläther sind alkalilösl. und färben sich mit $FeCl_3$ in wss. Lsg. purpurrot; der Äthyläther giebt einen alkaliunl., mit $FeCl_3$ nicht reagierenden Diäthyläther. Diese Ergebnisse, sowie die B. einer Diacetylverb. und eines alkaliunl. Dichlorids bei Einw. von PCl_5 sprechen dafür, daſs zwei O-Atome der Filicins. Hydroxylen angehören müssen; ob das dritte als CO vorhanden ist, konnte experimentell bisher nicht ermittelt werden.

I. II. III.



Filicins. absorbiert lebhaft Br, die primär gebildeten Additionsprodd. spalten leicht HBr ab und gehen in gut krystallisierte Derivate über, von denen das höchst bromierte, Tetrabromfilicins., $C_8H_6Br_4O_3$, sich wie ein Ketobromid verhält; sämtliche Br-Verbb. können leicht in Monobromfilicins. und aus dieser durch NaHg in Filicins. zurückverwandelt werden. Tetrabromfilicins. geht durch Alkali in der Kälte unter CO_2-Abspaltung in Hexabromdimethylacetylaceton $(CH_3)_2{>}C{<}(CO\cdot CBr_3)_2$ über, das mit dem aus Dimethylaceton dargestellten Hexabromid identisch ist; daraus ergiebt sich die Konst. der Tetrabromfilicins. I, aus der für die Filicins. die Formeln II und III folgen.

Nach diesen erscheint letztere als ein im Kern alkyliertes bisekundäres Phloroglucinderivat, dementsprechend giebt sie auch, ähnlich den Phloroglucinen, intensiv feuerrote Fichtenspanrk.

Tetrachlorfilicins., $C_8H_8Cl_4O_3$, wird gleich dem Hexachlorderivat des Phloroglucins (ZINCKE und KEGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1467; C. **89**. II. 363), aber im Gegensatz zur Tetrabromfilicins., schon durch W. in der Kälte zerlegt; Spaltungsprodd. sind CO_2 und Tetrachlordimethylacetylaceton.

Experimenteller Teil. *Filicinsäure*, $C_8H_{10}O_3$. Darst. LIEBIG's Ann. **302**. 173. Farblose kleine Würfel oder Oktaëder, F. 213—215° (Bräunung), bei vorsichtigem Erhitzen teilweise unzers. sublimierend; l. in sd. W. (70 Tle.) und sd. A. (10 Tle.), wl. in Ä. und Eg., fast unl. in anderen Lösungsmitteln. Zersetzt Carbonate beim Erwärmen, reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. und Permanganat und färbt sich in verd. wss. Lsg. mit $FeCl_3$ rot; charakteristisch ist die beim Erwärmen einer mit wenig Anilin versetzten Lsg. in A., bezw. Eg. (oder Acetanhydrid) auftretende rotviolette, bezw. smaragdgrüne Färbung. Wird durch NaHg nicht und durch schm. KOH nur schwer angegriffen. Ihre Salze sind sämtlich amorph, fast alle ll. in W. und sehr unbeständig. — *Filicinsäuremonomethyläther*, $C_8H_9(OCH_3)O_2$. Aus Filicins., Methylalkohol und HCl dargest. (Behandlung der Filicins. mit methylalkohol. KOH und CH_3J liefert nur ölige Prodd.; eine einmal erhaltene kryst. Verb., F. 78°, ist wahrscheinlich eine im Kern methylierte Filicins.); farblose seideglänzende Prismen (aus h. Essigester), F. 208°, ll. in Alkalien und Sodalsg., sll. in A., wl. in Ä., Bzl., sd. W., fast unl. in PAe. $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. violettrot. — *Filicinsäuremonoäthyläther*, $C_8H_9(OC_2H_5)O_2$. B. beim Sättigen einer h. alkoh. Lsg. der Filicins. mit HCl. Dünne glänzende Prismen (aus sd. A.), F. 215°. $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. hellpurpurrot. — *Filicinsäurediäthyläther*, $C_8H_8(OC_2H_5)_2O$. Entsteht zu 15% aus dem Monoäthyläther, KOH und Jodäthyl in abs. alkoh. Lsg.; farblose quadratische Tafeln oder lange Prismen (aus PAe.), F. 103—105°, ll. in A., Ä., Bzl. und PAe., unl. in Alkalien und Sodalsg. Reagiert nicht mit $FeCl_3$. — *Diacetylfilicinsäure*, $C_8H_8(O\cdot OOCH_3)_2O$. Dünne Prismen oder schief sechseckige Tafeln (aus Bzl. und PAe., bzw. A.), F. 82—85°, sll. in den meisten Lösungsmitteln außer PAe. Färbt sich bei längerem Aufbewahren intensiv rot u. reagiert nicht mit $FeCl_3$. — Oxydation der Filicins. Bei Oxydation der Filicins. in neutraler K-Salzlsg. mittels 6%iger $KMnO_4$-Lsg. entstehen als flüchtige SS. hauptsächlich Essig- und Isobutters., daneben (zu 38%) *Dimethylmalonsäure*, jedoch keine Oxals.

Filicinsäuredichlorid, $C_8H_8Cl_2O$. Ein Gemisch aus 1 Mol. Filicins. und 2 Mol. PCl_5 zerfließt in der Kälte zum dicken Brei, dem PAe. das Dichlorid — farblose sechseckige und rhomb. Platten, F. 79—80°, unl. in W. und Alkalien, reagiert nicht mit $FeCl_3$ — entzieht; der in PAe. unl. Rückstand — flache Prismen (aus Ä.), F. 158—160° (Zers.), beim Erwärmen mit W. unter B. von Filicins. zers. — entsteht auch durch Einw. von $POCl_3$ auf Filicins. und ist wahrscheinlich eine ätherartige Verb. $C_8H_9(OPOCl_2)O_2$.

Dibromfilicinsäure, $C_8H_8Br_2O_3$. Wird am zweckmäßigsten aus Filicins. u. 2 Mol. Br in Eg.-Lsg. unter Kühlung dargest. (beim Bromieren in Chlf. entsteht neben Dibromfilicins., F. 147°, wahrscheinlich eine isomere Dibroms., F. 165°). Farblose Prismen (aus CS_2), F. 147—148°, ll. in A., Ä., und Eg., zll. in sd. Bzl. und CS_2, unl. in PAe. Die S. zersetzt Soda unter Aufbrausen, ist an der Luft unbeständig und verwandelt sich allmählich, sowie durch Digestion mit Eg. oder Kochen mit W. in Monobromfilicins. — *Tribromfilicinsäure*, $C_8H_7Br_3O_3$. B. neben geringen Mengen Tetrabromfilicins. bei Einw. von überschüss. Br auf Filicins. selbst oder in Eg. Glänzende rhomb. Tafeln oder Prismen (aus sd. CS_2), F. 132° (Zers., bei 120° Gelbfärbg.), ll. in Ä. und A., unter teilweiser Zers. auch in sd. Bzl., wl. in h. W., fast unl. in PAe. Zersetzt Soda unter Aufbrausen und geht durch Digestion mit Eg. oder Kochen mit

Wasser in Monobromfilicinsäure über. — *Monobromfilicinsäure*, $C_8H_7BrO_3$ oder $C_8H_9BrO_3$. Kann aus Di-, Tri- und Tetrabromfilicinsäure, am zweckmäfsigsten aus der Tribromverbindung, durch längeres Erwärmen mit Eisessig im Wasserbade dargestellt werden. Intensiv orangerote kleine quadratische Tafeln oder Würfel (aus Aceton), schm. nicht, zers. sich unter Verfärbung über 250°, wl. in Lösungsmitteln, ausgenommen Aceton. Giebt beim Behandeln mit NaHg in der Kälte Filicins., bei der Oxydation mit $KMnO_4$ neben geringen Mengen flüchtiger Fetts. Dimethylmalons. Welche der angegebenen Formeln ihr zukommt, ist noch zu entscheiden. — *Tetrabromfilicinsäure* (*Dimethyltetrabromcyclohexan-1,3,5-trion*), $C_8H_6Br_4O_3$. Bildet sich in geringer Menge bei Einw. von überschüss. Br auf Filicin-, resp. Tribromfilicins. für sich oder in alkoh. Lsg., glatter bei Einw. von Br auf Dibromfilicins. in Eg., am reichlichsten, wenn Filicins. (1 Tl.), in KOH gel., mit Br (6 Tl.) versetzt wird. Glänzende Prismen und sechsseitige Tafeln (aus h. abs. A., wobei teilweise Zers. eintritt), F. 139°, sll. in Ä. und Bzl., unl. in W. Färbt sich mit $FeCl_3$ nicht und macht aus KJ-Lsg. Jod frei; längeres Kochen mit Eg. liefert Monobromfilicins. Überschüss. 5—10%ige KOH oder NaOH zers. sie schon in der Kälte unter Abscheidung von *Hexabromdimethylacetylaceton*; aus dem Filtrat wird durch HCl eine *Säure* $C_7H_7BrO_3$ gefällt, farblose seideglänzende Prismen (aus h. W., mit 1½ Mol. H_2O), F. 179—180° (krystallwasserfrei), die auch durch Digestion der Tetrabroms. mit konz. Sodalsg. entsteht und durch $FeCl_3$ feuerrot gefärbt wird. Ba-Salz, $(C_7H_6 \cdot BrO_3)_2Ba$, kleine, farblose Nadeln, sll. in W.

Hexabromdimethylacetylaceton, $C_7H_6Br_6O_2$. Die Ausbeute bei Zers. der Tetrabromfilicins. mit Alkali beträgt nur 20%; in reichlicherer Menge erhält man die Verb. neben Bromoform und Dimethylmalons., wenn fein gepulverte Filicins. in grofsem Überschufs von Br eingetragen und der allmählich entstehende Krystallbrei mit NaOH bis zur stark alkal. Rk. versetzt wird. Glänzende Krystalle (aus h. Eg.), F. 149—150°, ll. in Bzl., Ä., l. in A. und h. Eg., wl. in PAe., unl. in W.; macht aus KJ-Lsg. Jod frei und reagiert nicht mit $FeCl_3$. Alkoh. NH_3 liefert geringe Mengen einer (nicht näher unters.) *Verb.* F. 263°; alkoh. KOH liefert schon in der Kälte Bromoform.

Diese Verb. aus Tetrabromfilicins. ist identisch mit dem Hexabromid des aus der Na-Verb. des Acetylacetons mittels CH_3J bei 130° dargest. Dimethylacetylacetons. Bei Einw. von Br auf dieses, bis die anfangs heftige Rk. aufhört, entsteht zunächst *Tetrabromdimethylacetylaceton*, $C_7H_8Br_4O_2$, glänzende Prismen (aus PAe.), F. 78°, l. in fast allen Lösungsmitteln, unl. in W., leicht zers. durch Soda und Alkalien; durch Br allein nicht höher bromierbar. Wird aber zu der Lsg. der Tetrabromverb. in viel Br 15%ige NaOH bis zu stark alkal. Rk. zugegeben, so entsteht neben Bromoform *Hexabromdimethylacetylaceton*, F. 149—150°.

Tetrachlorfilicinsäure, $C_8H_6Cl_4O_3$. B. durch Chlorieren von in wasserfreiem Chlf. suspendierter Filicins.; dabei scheiden sich Krystalle einer intermediär gebildeten niederen Chlorierungsstufe aus, die sich bei weiterem Chlorieren wieder lösen. Farblose Krystalle (aus PAe.), F. 83—84°, ll. in Ä., A., Bzl. und k. PAe. Färbt sich nicht mit $FeCl_3$ in alkoh. Lsg., zersetzt sich langsam mit k. W., schneller beim Erwärmen unter CO_2 Entw. und B. von *symmetrischem Tetrachlordimethylacetylaceton* $(CH_3)_2{>}C{<}(COCHCl_2)_2$, diamantglänzende Prismen (aus h. PAe.), F. 95—96°. Substitution der darin noch vorhandenen beiden einzelnen H-Atome durch Cl oder Br ist bisher nicht geglückt. Soda- und Alkalilsgg. zersetzen das Ketochlorid schnell. (LIEBIG's **307**. 249—82. 4/7. [7/3.] Leipzig. Pharmakolog. Inst.) HELLE.

J. Limpricht, *Über die Dimethylanilinphtaloylsäure*. Die LIEBIG's Ann. **300**. 228; C. **98**. I. 1171 mitgeteilten Untersuchungsresultate sind teilweise schon früher von HALLER und GUYOT erhalten (vergl. C. **98**. I. 1295) und auch veröffentlicht worden. Die gemeinsam mit **H. Seyler** über Dimethylanilinphtaloyls. fortgesetzte Unters. hat Folgendes ergeben:

Dimethylanilinphtaloylsäure, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$, ist nicht, wie früher angegeben, unl. in h. W., sondern krystallisiert daraus in kleinen, farblosen Säulen, F. 205°. Dest. unter Atmosphärendruck ergiebt wesentlich Phtalsäureanhydrid; beim Erhitzen auf 260° (20 mm Druck) bildet sich unter CO-Abspaltung in geringer Menge *Dimethylamidooxybenzophenon*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$, fast weifse, glänzende Schüppchen (aus A.), F. 187°, ll. in SS., fällbar durch Alkali, während bei Dest. mit $Ba(OH)_2$ *p-Dimethylamidobenzophenon*, F. 91° (C. **98**. I. 1295) entsteht. — *Dimethylanilinphtaloylchlorür*, $ClOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$. Aus der S. und PCl_5 in CS_2-Lsg.; der in Ä. u. Bzl. zwl. Rückstand hinterläfst das Chlorür als Schmiere, in der sich manchmal Prismen, F. 115°, bilden. Das durch W. leicht zersetzliche Chlorür giebt mit Methylalkohol *Dimethylanilinphtaloylsäuremethylester*, sechsseitige Säulen, wahrscheinlich hexagonal, F. 118° (HALLER und GUYOT geben F. 128° an; vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 665). — *Nitrodimethylanilinphtaloylsäure*, $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)N(CH_3)_2 + H_2O$. Durch vorsichtiges Mischen einer Lsg. der S. in konz. H_2SO_4 mit HNO_3 zu erhalten; gelbe, säulenförmige Krystalle, F. 114—115°, wasserfrei 165°, ll. in A., wl. in Ä. Ag-Salz, gelbe, haarförmige Nadeln (aus h. A.). Methylester feine gelbe Nadeln (aus Holzgeist), F. 163°. Das aus der S. und PCl_5 in CS_2-Lsg. dargestellte *Chlorür* giebt mit Holzgeist denselben Methylester.

Dimethylanilinhydrophtaloylsäure (LIEBIG's Ann. **300**. 237; C. **98**. I. 1172) giebt bei der Dest. mit $Ba(OH)_2$ *Dimethylanilidophenylmethan*, $CH_2(C_6H_5)C_6H_4N(CH_3)_2$, farblose, lebhaft polarisierende Blättchen mit unregelmäfsig gezacktem Umrifs (aus Ä.), F. 31°. Chlorhydrat, fast farblose Krystalle (aus A.), zersetzt sich bei 115°. — *Nitrosodimethylanilidophenylmethan*, $CH_2(C_6H_5)C_6H_3(NO)N(CH_3)_2$. B. aus Dimethylanilidophenylmethan in salzs. Lsg. mit $NaNO_2$; orangerote Krystalle, F. 89°, ll. in A., Ä. und SS. — *Dimethylamidoanthrachinon* I. (HALLER und GUYOT, C. **98**. II. 210). B. beim Erhitzen von Dimethylanilinphtaloyls. mit konz. H_2SO_4 auf 150—160°; säulen- oder keilförmige, monokline Krystalle, 1 Mol. H_2O enthaltend, F. 180°, ll. in A. und Eg., wl. in Bzl., swl. in Ä.

I. $C_6H_4\!<\!{}^{CO}_{CO}\!>\!C_6H_3N(CH_3)_2$ II. $C_6H_4\!<\!{}^{CH—}_{C(OH)}\!>\!C_6H_3N(CH_3)_2$.

Dimethylamidoanthranol II. (HALLER und GUYOT, a. a. O.). Aus Dimethylanilinhydrophtaloyls. und konz. H_2SO_4 bei 50°; kleine gelbe, lebhaft polarisierende Nadeln, F. zwischen 80—85°. Geht an der Luft allmählich in das Oxanthranol und schliefslich das Anthrachinon über. (LIEBIG's Ann. **307**. 305—13. 4/7. [2/5.].) HELLE.

Edgar Wedekind, *Über die Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf Dimethylanilin und Diphenylamin* (gemeinschaftlich mit **J. Gonswa**). p-Nitrobenzylchlorid vereinigt sich mit Dimethylanilin in der Kälte langsam zum quaternären *p-Nitrobenzylphenyldimethylammoniumchlorid*, $^{C_6H_5}_{(CH_3)_2}\!>\!N\!<\!^{CH_2{}^1 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2{}^4}_{Cl}$. Beim Erhitzen bildet sich dagegen ein Gemisch von *Methylviolett* und einer Base, wahrscheinlich *p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylcarbinol*, $NO_2{}^4 \cdot C_6H_4 \cdot C^1(OH)\!<\![C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, indem einerseits je zwei p-H-Atome zweier Benzolkerne durch die Nitrogruppe wegoxydiert werden, andererseits das C-Atom im CH_2 des Nitrobenzylchlorids gleichfalls unter Oxydation direkt verkettet wird; die Trennung der Reaktionsprodd. erfolgt durch W., der Farbstoff geht in Lsg., während die durch Dissociation des Chlorhydrates entstehende Base ungel. bleibt.

Wie auf Dimethylanilin, so wirkt p-Nitrobenzylchlorid auch auf Diäthylanilin — unter B. eines violettroten Farbstoffes — u. Diphenylamin; in letzterem Falle bildet sich neben dem in guter Ausbeute entstehenden *Diphenylaminblau* noch ein wahrscheinlich einfacheres Kondensationsprod. Ein diesem ähnliches, in seiner Zus. etwas abweichendes Kondensationsprod. erhält man, wenn die Kondensation bei Ggw. von

$FeCl_3$ bewirkt wird. Nitrosodiphenylamin reagiert wie Diphenylamin, jedoch unter Abspaltung der NO-Gruppe.

Experimenteller Teil. *p-Nitrobenzylphenyldimethylammoniumchlorid* (Formel s. o.). Bildet sich bei monatelangem Stehen von Dimethylanilin und p-Nitrobenzylchlorid; vierseitige Tafeln (aus A.), monoklin (FOCK), F. 118—120°, ll. in w. W., A. und Aceton, unl. in Ä. und Lg. Giebt mit Gold- u. Platinchlorid Ndd.

Einw. von p-Nitrobenzylchlorid auf Dimethylanilin in der Hitze. Beim Erwärmen auf 100° findet keine B. eines Ammoniumchlorids statt; beim Erhitzen bis zu beginnendem Sieden tritt sehr lebhafte Rk. ein, nach deren Beendigung das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abdestilliert wird. Aus den wss. Auszügen des Rückstandes kann mittels $ZnCl_2$ das Doppelsalz des *Methylvioletts* abgeschieden werden. Der mit verd. Sodalsg. gewaschene Extraktionsrückstand wird durch wiederholtes Lösen in Aceton und Eintropfen der Lsg. in absol. A. gereinigt. Die in überwiegender Menge gebildete, in A. unl. und der Formel $C_{22}H_{25}N_3O_2$ entsprechende Base sintert bei 80° und schm. zwischen 100° u. 105°; mit Pikrins. giebt sie ein leicht zers. Pikrat.

Bei der Einw. von p-Nitrobenzylchlorid auf Diäthylanilin bildet sich ebenfalls neben einem wasserl. violettroten Farbstoff ein wasserunl. Prod.

Einw. von p-Nitrobenzylchlorid auf Diphenylamin. p-Nitrobenzylchlorid und Diphenylamin (bez. Nitrosodiphenylamin) reagieren beim Erhitzen; das Reaktionsprod. wird durch Dest. mit Wasserdampf von flüchtigen Verbb. befreit und mehrmals mit HCl-haltigem W. ausgekocht. Der in lauw. Chlf. unl. Teil des Rückstandes zeigt alle Eigenschaften u. Rkk. des *Diphenylaminblaues* (HAUSDÖRFER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1962; C. **90**. II. 350). Der in Chlf. l., durch Fällen mit Lg. gereinigte Teil des Reaktionsprod. hinterbleibt beim Verdunsten der Lsg. in Chlf. als amorphe, blaugrüne M. und schm. zwischen 180° und 200°; aus den Analysenergebnissen ist eine Formel nicht herzuleiten.

Diesem ähnliche, nicht färbende Körper (F. ebenfalls zwischen 180° und 200°), jedoch mit geringerem C- und höherem N-Gehalte, bilden sich, wenn die Kondensation zwischen p-Nitrobenzylchlorid und Diphenylamin (resp. Nitrosodiphenylamin) durch wasserfreies $FeCl_3$ oder $ZnCl_2$ bewirkt wird. (LIEBIG's Ann. **307**. 283—93. 4/7. [24/3.] Riga. Chem. Lab. des Polytechn.) HELLE.

Henri Vittenet, *Über symmetrische Dinitroditolylcarbamide.* (Fortsetzung von Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 586; C. **99**. II. 195.) Die noch wenig bekannten *symmetrischen Dinitroditolylcarbamide*, $CO[NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3]_2$, erhält man durch Erhitzen von Nitrotoluidinen mit Phenylcarbonat auf 200° oder besser durch Einw. von Phosgen auf die Basen in Toluollsg. — *s.-Dinitro-4-dimethyl-6-diphenylcarbamid*, $C_{15}H_{14}N_4O_5$, aus 5-Nitro-o-toluidin; Nädelchen aus Eg.; F. 305—310° unter Sublimation; unl. in W., Ä., Bzl., $CHCl_3$; wl. in A., leichter in Eg. — Wird von Sn + HCl zum *s.-Diamino-4-dimethyl-6-diphenylcarbamid*, $C_{15}H_{18}N_4O$, reduziert; Nädelchen aus A.; F. 264—265°. — *s.-Dinitro-6-dimethyl-4-diphenylcarbamid*, $C_{15}H_{14}N_4O_5$, aus 3-Nitro-p-toluidin; gelbe Nadeln aus Eg.; F. 244—245°; leicht sublimierbar; l. in A., Bzl.; unl. in W. — Die Reduktion mit Zinkstaub und Eg. ergab *s.-Diamino-6-dimethyl-4-diphenylcarbamid*, $C_{15}H_{18}N_4O$; Nadeln aus A., die beim Schmelzen sublimieren; unl. in W., Bzl.; wl. in sd. A. — *s-Dinitro-3-dimethyl-6-diphenylcarbamid*, $C_{15}H_{14}N_4O_5$, aus Nitro-4-o-toluidin; Nädelchen aus Eg.; F. 300—305° unter Sublimation; unl. in W., Bzl., $CHCl_3$, Ä.; wl. in A., besser in sd. Eg.; gab bei der Einw. von Sn + HCl *s-Diamino-3-dimethyl-6-diphenylcarbamid*, $C_{15}H_{18}N_4O$, mkr. Nadeln aus sehr viel A., unl. in W., Bzl., Ä.; zers. sich beim Schmelzen. — Das aus Nitro-2-p-toluidin erhältliche *s-Dinitro-5-dimethyl-4-diphenylcarbamid*, $C_{15}H_{14}N_4O_5$, krystallisiert aus Essigs. in weißen Lamellen, aus Essigester in kleinen, gelben Prismen, die

bei 251—252° schm. und sich durch Wechsel des Lösungsmittels in einander umwandeln lassen, also physikalisch isomer sind. — Die Reduktion mit Sn + HCl führt hier zu Toluylendiaminbasen, neben geringen Megen von *Amino-5-dimethyl-4-diphenylcarbamid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_3$; gelblichweiße Nädelchen aus W., die unter Zers. schm.; bei Anwendung von Zn + Essigs. wurde ausschliefslich Toluylendiamin erhalten. (Bull. Soc. chim. Paris [3] **21**. 659—65. 20/7. Lab. d. Prof. CAZENEUVE.) STELZNER.

W. Hentschel, *Zur Kenntnis des o-Tolylglycins.* (Unterss. aus dem organ. Lab. der technischen Hochschule zu Dresden XXXIV.) *o-Tolylglycin*, $CH_3{}^1 \cdot C_6H_4 \cdot N^2H \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, läßt sich außer durch Kochen von o-Toluidin mit Chloressigs. (Ausbeute 60%) auch gewinnen durch Kochen von essigsaurem Toluidin mit chloressigsaurem Barium. F. (nach dem Umkrystallisieren aus verd. Schwefels.) 160°. Beim Kochen mit W., organischen Mitteln (besonders Chlf.) u. Mineralss. (besonders verd. HNO_3) findet eine Abspaltung von CO_2 und B. von Methyl-o-toluidin statt. Die mineralsauren Salze werden durch W. sehr leicht zers. Die Metallsalze sind beständig. Kalksalz, feine Nadeln, in A. sll.; läßt sich bei 100° ohne Zers. entwässern. Bei der Dest. entsteht reines Toluidin. *Äthylester*, große, durchsichtige Krystalle; F. 26°; Kp. 280°; wird aus salzsaurer Lsg. nicht durch W., aber durch NH_3 gefällt. Mit $NaOC_2H_5$ entsteht eine Verb. $C_{12}H_{10}O_2N$. — o-Tolylglycin wird durch Chlor in alkal. und saurer Lsg. zerstört; in Suspension in rauchender Salzs. entsteht durch Chlor glatt *Dichlor-o-tolylglycin*, Nadeln aus verd. A. F. 160—162°; in verd. Salzs. wl. Beim Erhitzen über den F. entsteht CO_2 u. *Dichlormethyl-o-toluidin*, $C_8H_9Cl_2N = CH_3 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CH_3$. Öl. Kp. 258—259°. Salzsaures Salz, wohl ausgebildete, schief abgestutzte Prismen. $(C_6H_2Cl_2 \cdot CH_3 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$; feine, gelbe Nadeln. (J. pr. Chem. [2] **60**. 80—84. 10/7.) RASSOW.

Eug. Bamberger, *Zur Geschichte der Diazoniumsalze.* Vf. betont gegenüber HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1717; C. **99**. II. 303), daſs die experimentelle Begründung der Auffassung der Diazosalze als *Diazoniumsalze* (Ar·N(X) ⋮ N, BLOMSTRAND) schon in Arbeiten von GRIESS, GOLDSCHMIDT, KNÖVENAGEL und BAMBERGER 1894 vorgelegen hat, u. diese Auffassung vom Vf. 1895 klar ausgesprochen worden ist. Die Verss. von HANTZSCH haben dann diese Anschauung gefestigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2043—46. 24/7. [11/7.] Zürich.) RASSOW.

Edgar Wedekind, *Über m-Nitroguanazylmethan und verwandte Körper* (gemeinschaftlich mit **S. Bronstein**). Die aus ihrem Nitrat durch Na-Acetat abgeschiedene freie *Amidoguanidinbrenztraubensäure* existiert nicht als inneres Salz, $CH_3 \cdot C \lessdot \begin{matrix} N \cdot NH \cdot C{:}NH \\ COO \cdot H_3N \end{matrix}$, sondern als polymere, aus 3 Mol. der S. bestehende u. durch Mineralss. unter B. von Salzen der einfachen Amidoguanidinbrenztraubens. spaltbare Verb. Sie liefert in ammoniakal. Lsg. mit $AgNO_3$ ein Ag-Salz, in dem nicht nur Carboxyl-, sondern, wie beim Oxybenzal- u. Acetophenonamidoguanidin, auch Imidwasserstoff durch Metall ersetzt ist. Das Na-Salz reagiert gleich dem Benzalamidoguanidin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 444; C. **97**. I. 647) mit Diazoniumchloriden, speziell m-Nitrodiazoniumchlorid unter B. von Guanazylverbb., speziell *m-Nitroguanazylmethan*, das indessen durch Behandlung mit HNO_2 weder *Methyl-m-nitrophenyltetrazol*, noch die entsprechende *Nitrophenyltetrazolcarbonsäure* liefert, sondern eine ungefähr die Zus. $C_9H_6N_6O_4$ besitzende Verbindung, deren Konstitution nicht ermittelt wurde.

Durch Kuppelung von *Amidoguanidinglyoxylsäure* (THIELE u. DRALLE, C. **98**. II. 1086) mit m-Nitrodiazoniumchlorid bildet sich nicht die dem Nitroguanazylmethan

entsprechende *Nitroguanazylameisensäure*, $HO_2C \cdot C{<}^{N \cdot NH \cdot C(:NH)NH_2}_{N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2}$, sondern eine Verb. $C_9H_{18}N_7O_6$, doch hat hierbei nicht etwa Verkettung am NH_2 stattgefunden; besondere Verss. mit Acetophenonamidoguanidin haben ergeben, daſs Verkettung am N nicht eintritt, daſs bei Amidoguanidinderivaten die B. von Kuppelungsprodd. vielmehr von der Ggw. eines Methins abhängt.

Experimenteller Teil. *Brenztraubensäureamidoguanidinnitrat*, $CH_3 \cdot C(COOH):N \cdot NH \cdot C(:NH)NH_2, HNO_3 + {}^1/_2H_2O$. B. durch Kondensation von Brenztraubens. und Amidoguanidinnitrat in wss. Lsg.; kleine, farblose Nadeln (aus h. W.), F. (wasserfrei) 206°. — *Trimere Amidoguanidinbrenztraubensäure*, $[CH_3 \cdot C(COOH):N \cdot NH \cdot C(:NH)NH_2]_3$. Entsteht beim Erwärmen des Nitrates der Amidoguanidinbrenztraubens. mit konz. Na-Acetatlsg. Farbloses, krystallinisches Pulver (aus h. W.), F. über 360°, zwischen 350° und 360° zu kohleartiger M. sinternd; swl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Eg. Geht durch verd. HNO_3 in das Nitrat der Amidoguanidinbrenztraubens. über; mäſsig konz. HCl liefert glänzende Blättchen eines bei 245—246° schm., unbeständigen Chlorhydrates. — Silbersalz, $CH_3 \cdot C(COOAg):N \cdot NAg \cdot C(:NH)NH_2$. Gelblichweiſser, beim Erhitzen verpuffender Nd., zers. sich beim Erwärmen mit NH_3 unter Spiegelbildung.

m-Nitroguanazylmethan, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot C(:NH)NH_2$. Während Amidoguanidinbrenztraubens. mit den Diazoniumchloriden des Anilins, Toluidins, Anisidins nur schmierige Prodd. liefert, giebt sie mit neutraler Lsg. von m-Nitrodiazoniumchlorid in eiskalter wss. Lsg. unter CO_2-Entw. *m-Nitroguanazylmethan* als roten, in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Lg. u. W., l. Nd. Rubinrote, prismatische Nadeln (aus h. absol. A.), vielleicht dimorph, F. 222°. Wird durch $SnCl_2$ und HCl zu *Amidoguanazylmethan* reduziert, durch HNO_3 in Chlf.-Lsg. nicht verändert und durch konz. HNO_3 zu einer bei 180° schm. Verb. oxydiert.

Amidoguanidinglyoxylsäure und m-Nitrodiazoniumchlorid. *Amidoguanidinglyoxylsäure*, aus Chloralamidoguanidinnitrat durch Kochen mit W. dargestellt, liefert mit schwach saurer Lsg. von m-Nitrodiazoniumchlorid eine *Verbindung* $C_9H_{18}N_7O_6$ als rötlichen Nd., l. in A., Aceton u. Bzl.; rote Nadeln (aus Eg.), F. 172°. Wird durch HNO_3 nicht angegriffen.

Acetophenonamidoguanidin, $C_9H_{12}N_4$. Durch Erwärmen von Acetophenon mit Amidoguanidinnitrat in alkoh.-wss. Lsg. bei Ggw. von KOH zu erhalten. Glänzende, farblose Blättchen (aus 60%ig. A.), F. 182,5°, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Lg.; die alkoh. Lsg. wird durch $AgNO_3$ gefällt. Giebt in k., alkoh. Lsg. mit m-Nitrodiazoniumchlorid eine in feinen, gelblichweiſsen Prismen (aus A.) krystallisierende Verb., F. 102—103°. (Liebig's Ann. **307**. 293—305. 4/7. [24/3.] Riga. Chem. Lab. des Polytechn.) Helle.

Gerolamo Cuneo, *Über einige neue Triazolinderivate.* Substituierte Amidoguanidine reagieren mit SS., deren Chloriden oder Anhydriden nach der allgemeinen Gleichung:

$$HN:C{<}^{NH \cdot NH \cdot R}_{NH_2} + \begin{matrix} HO \\ OC \cdot R' \end{matrix} = \begin{matrix} HN:C \cdot NH \cdot NR \\ N \overline{\qquad\quad} N \cdot R' \end{matrix} + 2H_2O.$$

Äquimolekulare Mengen von p-Tolylamidoguanidinchlorhydrat u. Natriumformiat werden in Ameisensäurelsg. 12 Stdn. erhitzt u. liefern so *1-p-Tolyl-3-imidotriazolin*, $C_9N_4H_{10}$, Nädelchen aus W., F. 185°, dessen Chlorhydrat, $C_9N_4H_{10} \cdot HCl$, prismatisch monokline Krystalle, F. 225—234°, dessen Chloroplatinat, $(C_9N_4H_{10} \cdot HCl)_2PtCl_4$, orangefarbene Nädelchen, die sich bei 220° zers., bilden. — Analog wird *1-o-Tolyl-3-imidotriazolin* bereitet, welches über sein Pikrat, F. 192°, gereinigt, prismatische Nädelchen aus A., F. 122°, bildet. — Aus Phenylamidoguanidinchlorhydrat, Essigsäureanhydrid

und Natriumacetat erhält man *1-Phenyl-3-imido-5-methyltriazolin*, monokline Krystalle aus W., F. 186°, dessen Chlorhydrat, $C_9N_4H_{10}\cdot HCl\cdot H_2O$, Würfel bildet, dessen Chloroplatinat, $(C_9N_4H_{10}\cdot HCl)_2PtCl_4$, monokline Prismen, F. 245°, darstellt. — Durch Einw. von Benzoylchlorid auf ein Gemenge von Phenylamidoguanidinchlorhydrat u. Natriumbenzoat entsteht *Dibenzoyldiphenylimidotriazolin*, $(C_6H_5)_2 : C_2N_4 : (OOC_6H_5)_2$, neutrale Krystalle aus A., F. 194—195°, welches durch alkoh. KOH zu *Diphenylimidotriazolin*, grofse, prismatisch monokline Blätter aus A., F. 156°, verseift wird. Durch Essigsäureanhydrid wird das Diphenylimidotriazolin in eine Diacetylverb., sternförmig gruppierte Nadeln aus A., F. 119°, übergeführt. — Aus Phenylamidoguanidinchlorhydrat, Natriumphtalat und Phtalylchlorid wird analog *(5,5)-Phenylenbis-1-phenyl-3-imidotriazolin*, nadelförmige Blättchen aus A., F. 261°, gewonnen, ebenso unter Verwendung von bernsteinsaurem Natrium und Succinylchlorid *5-5-Äthylen-bis-1-phenyl-3-imidotriazolin*, Nädelchen aus A., F. 390°, dessen Pikrat bei 245° schm. — Wird Phenylamidoguanidin mit Oxaläther erhitzt, so entsteht nicht das erwartete Bisphenylimidotriazolin, sondern bei kurzem Erhitzen *Oxalylphenylamidoguanidin*, dessen Pikrat, $C_2O_2[N\cdot C_6H_5\cdot NH\cdot C(NH)\cdot NH_2]_2\cdot 2C_6H_3N_3O_7$, bei 174° schm. und bei längerem und stärkerem Erhitzen unter Verlust von CO_2 das bereits bekannte Phenylimidotriazolin. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 89—106. 4/4. [Oktbr. 1898.] Genua. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

Giacomo Ponzio, *Oxydation der Hydrazoxime.* (II. Mitteilung.) (Vgl. Gaz. chim. ital. **28**. I. 173; C. **98**. I. 1055.) Die Rk. zwischen *2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol* (I.) u. Halogenwasserstoffss. verläuft ähnlich, wie CLARK (Amer. Chem. J. **14**. 570; C. **93**. I. 301) es für Chinon angegeben hat. Ganz analog den für das Chinon aufgestellten Gleichungen:

$$C_6H_4O_2 + 2HCl = C_6H_4(OH)_2 + Cl_2 = C_6H_3Cl(OH)_2 + HCl$$

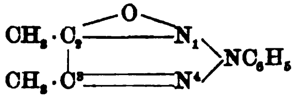
Chinon — Hydrochinon — Chlorhydrochinon

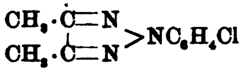
wird durch Hologenwasserstoffss. das 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol zuerst zu Dimethylphenylosotriazol reduziert, dessen Ggw. sich auch nachweisen läfst, und dieses dann durch das naszierende Halogen in das p-substituierte Chlorderivat verwandelt, entsprechend den Gleichungen:

$$C_{10}H_{11}N_3O + 2HCl = C_{10}H_{11}N_3 + H_2O + Cl_2 = C_{10}H_{10}N_3Cl + HCl + H_2O.$$

2,3-Dimethylphenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol — Dimethylphenylosotriazol — Dimethyl-p-chlorphenylosotriazol.

Während aber Chinon schon in der Kälte mit HCl und HBr, aber nicht mit HJ reagiert, tritt die Rk. in dem vorliegenden Falle mit allen drei Halogenwasserstoffss. ein, aber erst bei 150°.

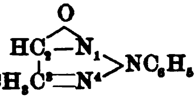
I. 

II. 

Diacetyl-p-chlorhydrazoxim, $CH_3\cdot(NOH)\cdot C(N_2HC_6H_4Cl)\cdot CH_3$. B. Beim Mischen äquimolekularer Mengen von Isonitrosomethyläthylketon, $CH_3\cdot CO\cdot C(NOH)\cdot CH_3$, u. p-Chlorphenylhydrazin, $H_2N\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$, gel. in A. Gelbliche Nadeln, F. 180—181°, wl. in k. A., Lg., Chlf., l. in Ä., geben nicht mit H_2SO_4 und $FeCl_3$ die Rk. von PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2994). — *Dimethyl-p-chlorphenylosotriazol*, $(CH_3)_2\cdot(C_2N_3)\cdot C_6H_4Cl$ (II.). Bildet sich a. bei der Einw. von HCl auf 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol (l. c.), b. beim Erhitzen von Dimethylphenylosotriazol mit der theoretischen Menge Chlor, gel. in W., und c. nach PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 2759) durch Behandlung von Diacetyl-p-chlorhydrazoxim mit PCl_5. —

Das früher beschriebene *Mononitrodimethylphenylosotriazol*, $(CH_3)_2\cdot(C_2N_3)\cdot C_6H_4NO_2$, enthält die Nitrogruppe auch in p-Stellung, da es sich mittels Zn und A. in die entsprechende *Amidoverbindung*, $(CH_3)_2(C_2N_3)\cdot C_6H_4NH_2$, und diese in obige Chlorverb., $(CH_3)_2(C_2N_3)C_6H_4Cl$, verwandeln läßt. — *Diacetyl-o-chlorhydrazoxim*, $CH_3\cdot C(NOH)\cdot C(N_2HC_6H_4Cl)CH_3$. B. Aus Isonitrosomethyläthylketon u. o-Chlorphenylhydrazin, F. 47°. Aus Chlf. fast weiße, undeutliche Nadeln, F. 189°, wl. in A., Chlf., Bzn., l. in Ä., unl. in Lg. Giebt die Rk. von Pechmann. Liefert bei der Einw. von Essigsäureanhydrid das *Acetylderivat*, $CH_3\cdot C(NO\cdot C_2H_3O)\cdot C(N_2HC_6H_4Cl)\cdot CH_3$, (aus A.) gelbliche Nadeln, F. 110—111°, das durch Na_2CO_3 wieder zum Diacetyl-o-chlorhydrazoxim verseift wird. — *Diacetyl-p-bromhydrazoxim*, $CH_3\cdot C(NOH)\cdot C(N_2HC_6H_4Br)\cdot CH_3$. Aus Isonitrosomethyläthylketon und p-Bromphenylhydrazin. Aus A. gelbe, glänzende Nadeln, F. 195—196°, wl. in A., Chlf. und Lg. Giebt die Rk. von Pechmann. — *Dimethyl-p-bromphenylosotriazol*, $(CH_3)_2\cdot(C_2N_3)\cdot C_6H_4Br$. B. a. aus Dimethylphenylosotriazol und Brom, b. aus 2,3-Dimethyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol und HBr und c. aus Diacetyl-p-bromhydrazoxim und PCl_5. F. 154 bis 155°, statt, wie früher (l. c.) angegeben, 150—151°. Beim Lösen in rauchender HNO_3 (D. 1,52) bildet sich das *Dimethylbromnitrophenylosotriazol*, $(CH_3)_2\cdot(C_2N_3)\cdot C_6H_3(Br)(NO_2)$ (aus A.), glänzende, etwas gelblich gefärbte Nadeln, F. 119—120°, l. auch in k. Ä., sowie Chlf. Beim Sieden liefert dieses Bromnitroderivat, wie andererseits das Dimethyl-p-bromphenylosotriazol beim Erhitzen mit gewöhnlicher HNO_3 das *Dimethyl-p-nitrophenylosotriazol*, F. 227°. — *Dimethyl-p-jodphenylosotriazol*, $(CH_3)_2\cdot(C_2N_3)\cdot C_6H_4J$. B. ganz analog der der entsprechenden Chlor- und Bromderivate. F. 142—143°. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 277—83. 3/6. [Februar.] Turin. Univ.-Lab.) Roth.

Giacomo Ponzio, *Oxydation der Hydrazoxime. (III. Mitteilung.)* (Vgl. vorst. Ref.) Durch Einw. von gelbem HgO auf *Methylglyoxalhydrazoxim*, dem niederen Homologen des Diacetylhydrazoxims, erhielt Vf. in der früher beschriebenen Weise das *3-Methyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol* von nebenstehender Konstitution (Ausbeute 60 % des angewandten Hydrazoxims). Etwas



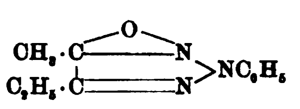
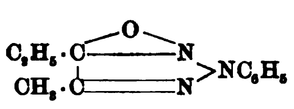
gelbliche, dicke Prismen, F. 67—67,5°, wl. in w. W. und Lg., l. in den anderen organischen Solvenzien, ll. in Mineralss.; nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leitet man über seine Lsg. in wasserfreiem Ä. einen Strom trockenen HCl-Gas, so verwandelt es sich zum Teil in *Methylchlorphenylosotriazol*, $HCH_2(C_2N_3)\cdot C_6H_4Cl$, F. 45—46°. Vollständiger geht diese Umwandlung beim Erhitzen auf 150° vor sich; dabei wird, ganz analog wie beim Dimethylphenyloxypyrrodiazol, zunächst *Methylphenylosotriazol* gebildet und dieses dann chloriert, resp. bromiert, entsprechend den Gleichungen:

$$C_9H_9N_3O + 2HCl = C_9H_9N_3 + H_2O + Cl_2 = C_9H_8N_3Cl + HCl + H_2O.$$

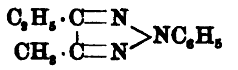
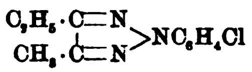
Bei der Einw. von HJ bildet sich fast ausschließlich neben nur geringen Mengen des Jodderivates *Methylphenylosotriazol*, $H\cdot CH_2\cdot(C_2N_3)\cdot C_6H_5$. Letzteres erhält man auch bei der Reduktion von einer Lsg. von 3-Methyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol in konz. HCl mittels Zink. Kp_{744}. 251°, das von Pechmann (Liebig's Ann. **262**. 280) erhaltene Methylphenylosotriazol vom Kp. 242°, erwies sich bei erneuter Unters. seitens des Vf.'s als nicht ganz rein; demzufolge ist die neue Darstellungsweise des Vf.'s der älteren von Pechmann vorzuziehen. — *3-Methylnitrophenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol*, $H\cdot CH_2\cdot(C_2N_2O)\cdot C_6H_4(NO_2)$. B. Beim Auflösen von 3-Methyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol in konz. HNO_3 (D. 1,52). Aus A. gelbe, glänzende Nadeln, F. 136°, wl. in Ä. und Lg., l. in Chlf. Liefert bei der Reduktion mit Zn und HCl *Amidomethylphenylosotriazol*, F. 68—69°.

Mononitromethylphenylosotriazol, $H \cdot CH_3 \cdot (C_2N_3) \cdot C_6H_4 \cdot (NO_2)$. Bei der Behandlung von reinem Methylphenylosotriazol mit konz. HNO_3 (D. 1,5). Aus A. feine, gelbe Nadeln, F. 133—134°, l. in Bzn., Chlf., wl. in Lg. u. k. A. Seine Reduktion in alkoh. Lsg. mit Zn und HCl führt zum Amidomethylphenylosotriazol, $H \cdot CH_3 \cdot (C_2N_3) \cdot C_6H_4(NH_2)$. Aus wss. A. fast farblose Nadeln, F. 69°, wl. in W., ll. in allen organischen Solvenzien, außer in PAe. Nach der SANDMEYER'schen Rk. läßt es sich leicht überführen in das *Methylchlorphenylosotriazol*, $H \cdot CH_3 \cdot (C_2N_3) \cdot C_6H_4Cl$, feine, glänzende Nadeln, F. 45,5—46°, Kp_{739}. 272°, unl. in W., l. in organischen Solvenzien, flüchtig mit Wasserdämpfen; seine direkte Darst. aus *Methylglyoxal-p-chlorhydrazoxim*, $H \cdot C(NOH) \cdot C(N_2HC_6H_4Cl) \cdot CH_3$, gelbliche Nadeln, F. 165—166°, l. in Ä., wl. in Chlf., Lg., und PCl_5 nach der PECHMANN'schen Methode gelang nicht. Beim dreistündigen Erhitzen von Methylchlorphenylosotriazol mit verd. HCl und $K_2Cr_2O_7$ auf 150° in Einschmelzröhren bildet sich das *Dichlormethylphenylosotriazol*, $C_9H_7N_3Cl_2$, lange, glänzende Nadeln, F. 117—118°. — *Methylchlornitrophenylosotriazol*, $H \cdot CH_3 \cdot (C_2N_3) \cdot C_6H_3(NO_2)(Cl)$. B. Beim Erhitzen von Methylchlorphenylosotriazol mit gewöhnlicher HNO_3. Aus A. glänzende, schwach gelbliche Nadeln, F. 161 bis 162°, wl. in A., Lg. und Ä., l. in Chlf. Ist weit beständiger als das früher beschriebene Dimethylchlornitrophenylosotriazol. — *Methylbromphenylosotriazol*, $H \cdot CH_3 \cdot (C_2N_3) \cdot C_6H_4Br$, bildet sich beim Schütteln von Methylphenylosotriazol mit der theoretischen Menge Brom, in W. gel. Aus A. glänzende, feine Nadeln, F. 64—65°, ll. in organischen Solvenzien, geht beim mehrstündigen Erhitzen mit Brom und W. auf 150° in *Dibrommethylphenylosotriazol*, $C_9H_7N_3Br_2$, aus A. glänzende Plättchen, F. 125 bis 126°, über. — *Methyljodphenylosotriazol*, $H \cdot CH_3 \cdot (C_2N_3) \cdot C_6H_4J$, entsteht in geringen Mengen bei der Einw. von HJ auf 3-Methyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol, in höherer Ausbeute beim mehrtägigen Erhitzen von Methylphenylosotriazol mit Jod, HJ und W. im Einschmelzrohr auf 150°. Aus A. weiße Nadeln, F. 64—65°, l. in Ä. und Bzn., wl. in Lg. Mit HNO_3 (D. 1,37) liefert es das *Methyljodnitrophenylosotriazol*, $H \cdot CH_3 \cdot (C_2N_3) \cdot C_6H_3 \cdot (NO_2)J$, aus A. lange, gelbliche Nadeln, F. 145—146°, l. in Ä., wl. in A. u. in Lg., dagegen mit konz. HNO_3 (D. 1,52) unter Jodabspaltung das Methylnitrophenylosotriazol. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 283—92. 3/6. [März]. Turin. Univ.-Lab.) ROTH.

Giacomo Ponzio, *Oxydation der Hydrazoxime*. (IV. Mitteilung.) (Vgl. vorstehendes Ref.) Ganz analog wie beim Diacetylhydrazoxim verläuft die Einw. von HgO beim *β-α-Acetylpropionylhydrazoxim*, $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot C(N_2H \cdot C_6H_5) \cdot C_2H_5$, und beim *α-β-Acetylpropionylhydrazoxim*, $CH_3 \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot C(NOH) \cdot C_2H_5$. Im ersten

I.  II. 

Falle entsteht das *2-Methyl-3-äthyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol* (Formel I.), im zweiten Falle das *2-Äthyl-3-methyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol* (II.), beide Körper geben bei der Reduktion ein und dasselbe von PECHMANN (LIEBIG's Ann. **262**. 312; C. **91**. I. 796) bereits beschriebene *Methyläthylphenylosotriazol* (III.) und beim Erhitzen mit HCl auf 150° ein und dasselbe *Chlormethyläthylphenylosotriazol* (IV.).

III.  IV. 

Experimenteller Teil. *2-Methyl-3-äthyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol*, $C_{11}H_{13}N_3O$. B. Aus dem *β-α*-Acetylpropionylhydrazoxim mittels gelbem HgO in der bekannten Weise. Aus PAe. glänzende, etwas gelbliche Prismen, F. 43—44°, l. in allen organischen Solvenzien, außer in PAe., wl. in w. W. Chlorhydrat, $CH_3 \cdot$

$C_2H_5\cdot(C_2N_2O)\cdot C_6H_5\cdot HCl$, weiße, kleine, leicht zersetzliche Prismen. Bei der Reduktion mit Zink liefert die Base das Methyläthylphenylosotriazol, beim Erhitzen mit rauchender HCl das Chlormethyläthylphenylosotriazol, F. 81°, neben Methyläthylphenylosotriazol, entsprechend den Gleichungen:

$$C_{11}H_{13}N_3O + 2HCl = C_{11}H_{13}N_3 + H_2O + Cl_2 = C_{11}H_{12}N_3Cl + HCl + H_2O.$$

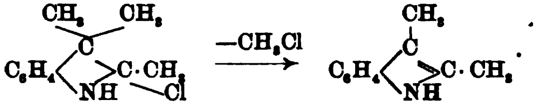
Jedoch während das 3-Methyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol fast ganz in das entsprechende Chlorosotriazol übergeht, das Dimethylderivat zum gröfseren Teile, bilden sich beim Methyläthylderivat nur geringe Mengen des Chlorprod. — *2-Methyl-3-äthylnitrophenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol*, $CH_3\cdot C_2H_5\cdot(C_2N_2O)\cdot C_6H_4NO_2$. B. Beim Auflösen von 2-Methyl-3-äthyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol in konz. HNO_3 (D. 1,52). Aus A. gelbliche Plättchen, F. 131°, l. in A., Bzn., Chlf., wl. in Ä. und Lg. Liefert bei der Reduktion mit Zn und HCl in alkoh. Lsg. *Methyläthylamidophenylosotriazol*, $CH_3\cdot C_2H_5\cdot(C_2N_3)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$, F. 95—96°. — *2-Äthyl-3-methyl-n-phenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol*, $C_{11}H_{13}N_3O$, gelbe Fl., wl. in W., mischbar mit allen organischen Solvenzien, aufser mit Lg. — Chlorhydrat, $C_2H_5\cdot CH_3\cdot(C_2N_2O)\cdot C_6H_5\cdot HCl$, wenig beständig. — *2-Äthyl-3-methylnitrophenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazol*, $C_2H_5\cdot CH_3\cdot(C_2N_2O)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, aus A. gelbe, glänzende Plättchen, F. 156—157°, wl. in Ä. und Lg., l. in Chlf. und Bzn. Zn und HCl reduzieren zum Methyläthylamidophenylosotriazol, $CH_3\cdot C_2H_5\cdot(C_2N_3)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$, F. 95°.

In besserer Ausbeute als PECHMANN (l. c.) erhielt Vf. das *Methyläthylphenylosotriazol*, $C_{11}H_{13}N_3$, $Kp_{751,1}$ 282—283° (PECHMANN: 270°), indem er das Oxydationsprod. von α-β-, resp. β-α-Acetylpropionylhydrazoxim, ohne es erst zu isolieren, in wss. Lsg. mit Zn u. HCl reduzierte. — *Nitromethyläthylphenylosotriazol*, $CH_3\cdot C_2H_5\cdot(C_2N_3)\cdot C_6H_4NO_2$, aus A. lange, schwach gelblich gefärbte Nadeln, F. 127—128°, l. in Chlf., wl. in Ä. und Lg. — *Amidomethyläthylphenylosotriazol*, $CH_3\cdot C_2H_5\cdot(C_2N_3)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$, aus wss. A. kleine Prismen, F. 95—96°, ll. in Ä., Bzn., Chlf., unl. in PAe., entsteht bei der Reduktion der entsprechenden Nitroverb., sowie auch der beiden vorher beschriebenen isomeren Methyläthylnitrophenyl-1,2-oxypyrro-1,4-diazole. — *Chlormethyläthylphenylosotriazol*, $CH_3\cdot C_2H_5\cdot(C_2N_3)\cdot C_6H_4Cl$, aus A. sehr feine, weifse Nadeln. F. 81°, l. in Ä., Chlf. u. Lg., mit Dämpfen flüchtig. Beim Erhitzen mit konz. HNO_3 (D. 1,52) verliert es sein Chlor unter B. von *Nitromethyläthylphenylosotriazol*, F. 127—128°; mit gewöhnlicher HNO_3 liefert es das *Chlornitromethyläthylphenylosotriazol*, $CH_3\cdot C_2H_5\cdot(C_2N_3)\cdot C_6H_3(NO_2)(Cl)$. Aus A. schwach gelbliche, kleine Prismen, F. 86—87°, l. in Ä. u. Bzn., wl. in k. A., sl. in w. A. u. Lg. Beim Erhitzen mit konz. HNO_3 verliert es sein Chlor. — *Brommethyläthylphenylosotriazol*, $CH_3\cdot C_2H_5(C_2N_3)\cdot C_6H_4Br$. Aus A. glänzende, weifse Nadeln, F. 107—108°, l. in organischen Solvenzien. — Das entsprechende *Jodderivat* liefs sich nicht gewinnen. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 349—57. 3/7. [April.] Turin. Univ.-Lab.) KOTH.

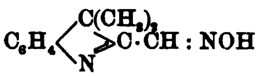
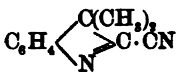
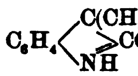
J. **Moitessier**, *Über einige Cuprosalze des Phenylhydrazins.* Läfst man überschüssiges Phenylhydrazin in Lsgg. von Cu_2Cl_2, Cu_2Br_2 oder Cu_2J_2 in NaCl-, KBr- oder Natriumhyposulfitlsg. eintropfen, so fallen krystallinische, meist sehr lichtempfindliche Ndd. aus, die in k. W. unl., in Hyposulfiten l. sind und an A. oder Ä. Phenylhydrazin abgeben. — $2Cu_2Cl_2\cdot 5C_6H_5\cdot N_2H_3$, Nadeln aus W. von 60°, die sich von 65° ab zers. — $2Cu_2Br_2\cdot 7C_6H_5\cdot N_2H_3$, Nadeln; zers. sich oberhalb 70°. — $Cu_2J_2\cdot 4C_6H_5\cdot N_2H_3$, Prismen und rhombische Blättchen; etwas beständiger; zers. sich erst oberhalb 100°. — Auf *Kupfersulfat* und *-nitrat* wirkt Phenylhydrazin unter Reduktion ein, wobei sich rötliche Prismen, bezw. krystallinische MM. abscheiden, die äufserst leicht veränderlich sind, jedoch wahrscheinlich den obigen analoge Cuprodoppelverbb. darstellen. Ähnlich wie Phenylhydrazin reagiert auch *Pyridin* auf Kupfernitrat, es bildet sich ein gelblicher, semikrystallinischer Nd., der äufserst luftempfindlich ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 666—68. 20/7.) STELZNER.

A. Angeli, *Über einige Nitroderivate.* (Gaz. chim. ital. **29**. I. 275—77. — C. **99**. I. 1287.) ROTH.

G. Plancher und **D. Bettinelli**, *Untersuchungen über die Einwirkung der Jodalkyle auf Indole. Über das α-β-β-Trimethylindolenin.* Durch Kondensation des Phenylhydrazons vom Methylisopropylketon mittels alkoh. $ZnCl_2$ entsteht zunächst die Chlorzinkverb. des *Trimethylindolenins*, $ZnCl_2(C_{11}H_{13}N)_2$, welche Vff. analysieren; aus dieser wird die Base über das Pikrat, F. 158°, gewonnen und zeigt so Kp_{744}. 228 bis 229° und einfaches Molekulargewicht. Neben dem Trimethylindolenin entsteht in geringer Menge *β-α-Dimethylindol*, Blättchen aus PAe., F. 102—103°, dessen Pikrat bei 157° schm. Die B. des Dimethylindols erklären Vff. durch Anlagerung von HCl an das Trimethylindolenin und darauffolgende Abspaltung von CH_3Cl:



Durch Einw. von 20%ig. NaOH u. Benzoylchlorid wird das Trimethylindolenin in die *Verbindung* $C_{11}H_{13}N \cdot C_7H_6O_2$, farblose Nadeln aus A., F. 183°, übergeführt, welche beim Erhitzen kein W. abgiebt, gegen kalte 20%ige Alkalien beständig ist, aber bei erhöhter Temperatur von denselben zu Trimethylindolenin zurückverseift wird. — Durch Nitrit wird das Trimethylindolenin in Eisessiglsg. in der Kälte in *β-β-Dimethylindolenin-α-formoxim* (I.), weiße Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 156°, übergeführt, welches durch Essigsäureanhydrid in *β-β-Dimethylindolenin-α-formonitril* (II.), Kp_{30}. 150—151°, verwandelt wird. Weder durch KOH, noch durch 10%ig. HCl wird das Nitril (II.) zu der entsprechenden S. verseift. Es entwickelt sich vielmehr in beiden Fällen HCN, und das Nitril geht in das bereits bekannte *Dimethylindolinon* (III.) von BRUNNER, F. 152—153° (BRUNNER 151°), über. — Durch $KMnO_4$ kann

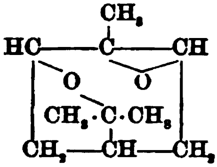
I.  II.  III. 

das Trimethylindolenin zwar oxydiert werden, liefert aber nur geringe Mengen einer S., F. 140°. Zinn und HCl reduzieren das Trimethylindolenin zu dem bereits bekannten Trimethylindolin von FERRATINI. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 106—20. 4/4. [Oktober 1898.] Bologna. Chem. Univ.-Lab.) FROMM.

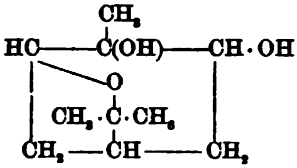
Georg Wagner und **Kazimir Slawinski**, *Zur Konstitution des Pinens.* Die Einw. von unterchloriger S. auf *Pinen* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 886; C. **96**. I. 1068) wurde ausführlicher studiert mit französischem Terpentinöl (Kp. 155—156°; $[\alpha]_D$ = —37,5°). Die Rk. erfolgte bei 0° und in Ggw. von Essigs. (10%ig) durch NaOCl (2%ig). Die Trennung der in die essigsaure Lsg. gehenden Prodd. geschah durch fraktionierte Extraktion mit Ä., Krystallisation aus A. und Dest. im Vakuum. Isoliert wurden: 1. *Pinoloxyd*; 2. *Sobrerythrit*; 3. *Chlorhydrin* vom F. 131—132°; 4. *Chlorhydrin* (B); 5. *Norpinolglykol*; 6. *ungesättigte Verbindungen.* 1. *cis-Pinoloxyd*, $C_{10}H_{16}O_2$ = I. Leicht bewegliche, angenehm riechende Fl. Kp. 206—208°; Kp_{16}. 92—93°. $KMnO_4$ wirkt nur langsam ein. Wird durch W. bei 100° nicht, sehr leicht aber durch verd. SS. übergeführt in das *α-Glykol*, $C_{10}H_{18}O_3$ = II. Ist inaktiv oder schwach linksdrehend. Stimmt in allen Eigenschaften überein mit dem von WALLACH aus i-Sobreroldibromid (nur der Kp. des Essigsäureesters wurde zu 151—152° bei 8,5 mm gefunden) und von GINSBERG durch das Chlorhydrin aus Pinol gewonnen. Es ist aber verschieden von dem aus Pinol durch Permanganat gewonnenen *cis-trans-Glykol.* Dieses bildet monosymmetrische (WULFF) Krystalle.

F. 129°; Kp_{760}. 281—282°; Kp_{12}. 157—158°. Sublimiert leicht. Das *Acetat* erstarrt sehr schwer; F. 37—38°; $Kp_{10,5}$. 154—155°. Gegen Permanganat verhalten sich beide Glykole gleich. — 2. *cis-Sobrerythrit (Menthdn-1.2.6.8-tetrol)*, $C_{10}H_{20}O_4$ = III. F. 193—194°. In Ä. swl., in Aceton sl., in A. und in W. sll. Schmeckt süfs; ist inaktiv. Durch $KMnO_4$ entsteht Terpenyls. und Essigs. Ist verschieden von der

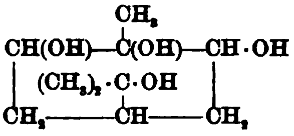
I.



II.



III.



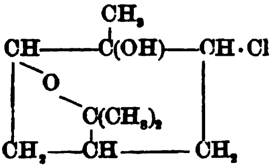
durch Permanganat aus i-Sobrerol entstehenden Verb., die als cis-trans-Verb. aufzufassen ist (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1196; C. **96**. I. 1244). — 3. *cis-Pinolglykol-2-chlorhydrin*, $C_{10}H_{17}O_2Cl$ = IV. Grofse, durchsichtige, an der Luft trübe werdende rhombische Krystalle aus Essigester. F. 131—132°. Kp_{20}. 138—140°. In W. zwl., in A. zl., in Ä. und Lg. ll. Sublimierbar. Über die optisch isomeren Chlorhydrine s. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 675; C. **99**. I. 50. Durch verd. Kalilauge findet erst in der Wärme eine Umwandlung zu *Pinoloxyd* und *cis-Pinolglykol* (F. 123 bis 124°) statt. Gegen Permanganat ist es sehr beständig. Zinkstaub entzieht Cl·OH nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}O(Cl)(OH) + Zn = C_{10}H_{16}O + ZnCl\cdot OH$$

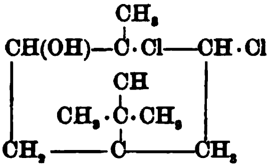
unter B. von aktivem Pinol. — *d-Pinol*, $C_{10}H_{16}O$. Leicht bewegliche Fl. Riecht angenehmer, als das gewöhnliche Pinol, mit dem es sonst ganz übereinstimmt. Kp_{752}. 183—184°; Kp_{22}. 77°. Liefert ein aktives *Glykol* und das inaktive (durch Racemisierung) *Dibromid* (F. 94°). — *d-cis-trans-Pinolglykol*, $C_{10}H_{18}O_3$. B. Aus dem aktiven Pinol durch $KMnO_4$ in der Kälte. Erstarrendes Öl. F. 73—74,5°. Sublimierbar und im Vakuum destillierbar. Die alkoh. Lsg. dreht rechts. In Ä. und Essigester sll.; bildet mit Lg. Gallerte. Oxydation liefert neben Essigs. Terpenyls. und Terebinsäure.

Um die direkten Anlagerungsprodd. von HOCl an Pinen zu fassen, wurde die ursprüngliche essigsaure Lsg. in der Kälte mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Es wurde ein dickes, geruchloses Öl von der Zus. $C_{10}H_{18}O_2Cl_2$ gewonnen, das beim Stehen Krystalle abscheidet. *cis-Menthan-1.2-dichlor-6.8-diol*, $C_{10}H_{18}O_2Cl_2$ = V.

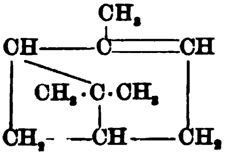
IV.



V.



VI.

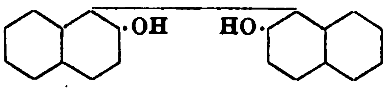


Kleine Krystalle aus Ä. F. ca. 136—137°. Inaktiv oder schwach rechtsdrehend. Wird durch Alkali leicht angegriffen und liefert damit neben viel Harz Pinoloxyd und cis-Pinolglykol. In der Kälte entsteht durch Alkali ein neues Chlorhydrin (B), das noch nicht genauer untersucht wurde. Zinkstaub ergiebt reines *Limonen* und *i-Sobrerol* (F. 129—129,5°). — Dasjenige *Dichlorhydrin*, welchem das Pinolglykol-2-chlorhydrin seine Entstehung verdankt, liefs sich aus den öligen Mutterlaugen nicht isolieren. Von den vier isomeren Dichlorhydrinen, die aus *Pinen* (VI.) entstehen

können, wurden direkt oder indirekt drei nachgewiesen. Die Chlorhydrine bilden sich aus Pinen selbst und nicht aus dessen Isomerisierungsprodd. (Limonen, Terpineol). Vff. bekämpfen die Einwendungen, die gegen die Formel des Pinens aus dem Verhalten der α-Pinons. und der B. der α-Pinons. aus α-Campholens. erhoben worden sind. Die Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden.

Norpinolglykol, $C_{10}H_{18}O_2$. B. In geringer Menge durch HOCl aus französischem Terpentinöl. Schöne, fächerartig angeordnete Prismen aus Ä. F. 126—127°. Der Essigester krystallisiert nicht. Konz. Schwefels. giebt Rotfärbung. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht keine Essigsäure, sondern Ameisens. und ein saurer Sirup, der erst bei weiterer Oxydation mit Salpeters. ein Gemisch von Terebins. u. Terpenyls. liefert. Leitet sich daher von einem isomeren Pinen her (vgl. v. Baeyer u. Villiger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1923; C. **96**. II. 490). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2064—83. 24/7. [12/7.] Warschau. Lab. für organ. Chem. d. polytechn. Inst.) Rassow.

R. Fosse, *Über die Konstitution des β-Dinaphtols.* Das bei der Oxydation des β-Naphtols mit Kupfersalzen in guter Ausbeute entstehende *β-Dinaphtol* besitzt höchstwahrscheinlich die Formel I., denn bei der Oxydation mit $KMnO_4$ giebt es nach Walder (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2166) o-Oxy-β-naphtoylbenzoës., HOOC·C_6H_4·CO·$C_{10}H_6$·OH, und nach der Tiemann-Reimer'schen Rk. liefert es keinen

I.  II. $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix} > O$ III. $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix} > NH$

Aldehyd, was, wenn die α-Stellung neben der HO-Gruppe frei wäre, geschehen sollte. Im gleichen Sinne entscheidend ist es, dafs die Reduktion mit Zinkstaub zum α-α-Dinaphtyl, die Wasserabspaltung zum Dinaphtylenoxyd (II.) u. die Einw. von NH_3 zum Dinaphtylenimin (III.) führt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 650—53. 20/7. Lab. f. organ. Chemie. Faculté des sciences.) Stelzner.

R. Fosse, *Einwirkung von Aldehyden und Aldehydchloriden auf β-Dinaphtol.* Aus dem *β-Dinaphtol* (vgl. das voranstehende Ref.) und Aldehyden sind, selbst bei Anwendung wasserentziehender Mittel, Kondensationsprodd. nicht zu erhalten; dagegen reagiert das Dinatriumsalz des Dinaphtols mit Aldehydchloriden in sd. A. leicht u. vollständig unter B. der nachstehend beschriebenen Acetale. — *Dinaphtyldioxyphenylmethan* (I.), mittels Benzalchlorid, C_6H_5·$CHCl_2$, gewonnen; Krystalle aus A.; F. 128°; wird von verdd. SS. und konz. Alkali leicht gespalten. — *Äthylidendioxydinaphtyl* (II.) mittels Äthylidenchlorid bereitet; Krystalle aus A.; F. 112°. —

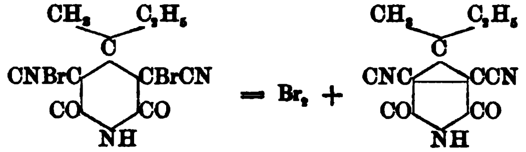
I. $\begin{matrix} C_{10}H_6\cdot O \\ | \\ C_{10}H_6\cdot O \end{matrix} > CH\cdot C_6H_5$ II. $\begin{matrix} C_{10}H_6\cdot O \\ | \\ C_{10}H_6\cdot O \end{matrix} > CH\cdot CH_3$ III. $\begin{matrix} C_{10}H_6\cdot O \\ | \\ C_{10}H_6\cdot O \end{matrix} > CH_2$

Das Methylendioxydinaphtyl (III.) ist vom Vf. schon Bull. Soc. Chim. Paris [3] **20**. 612 beschrieben worden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 653—55. 20/7. Lab. f. org. Chemie. Faculté des sciences.) Stelzner.

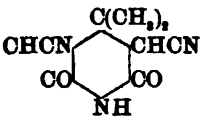
R. Fosse, *Über einige neue Derivate des β-Dinaphtols* (vergl. die beiden voranstehenden Reff.). *Ester des β-Dinaphtols*, durch Einw. der betreffenden Säurechloride erhalten: *Dipropioniat*, $C_{26}H_{22}O_4$; durchsichtige Nadeln aus A.; F. 105°. — *Dibutyrat*, $C_{28}H_{26}O_4$, kurze Nadeln aus A.; F. 207°. — *Phtalat*, $\begin{matrix} C_{10}H_6\cdot O\cdot CO \\ | \\ C_{10}H_6\cdot O\cdot CO \end{matrix} > C_6H_4$, aus Dinaphtol und Phtalylchlorid bei 150°; Krystalle aus Bzl. + abs. A.; F. 215° unter Zers. — *Diisopropyläther*, $C_{26}H_{26}O_2$. Krystalle aus Ä.-A.; F. 150°. — *Dibrom-β-dinaphtol*, $C_{20}H_{12}Br_2O_2$, in Eg. dargestellt; F. 155°; sll. in A., Ä. — K-Salz. Gestreifte

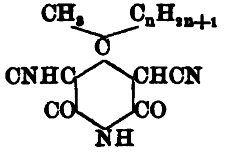
Prismen. — Na-Salz. Krystallpulver. — Bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf das Dinaphtol in sd. CS_2 bildet sich ein *Dichlordinaphtylenoxyd*, $C_{20}H_{10}Cl_2O$, das in gelben Nadeln vom F. 165° sublimiert und mit Schwefels. eine violette Färbung giebt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 655—59. 20/7. Lab. f. organ. Chemie. Faculté des sciences.) STELZNER.

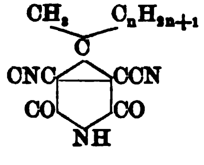
Icilio Guareschi u. **Ernesto Grande**, *Synthesen von Glutar- und Trimethylenderivaten.* Vergl. Atti R. Accad. Torino **33**; C. **98**. II. 544. — *3,3-Methyläthyl-1,2-dicyantrimethylendicarbonimid (Dicyanhomocaronimid)* (II.), $C_{10}H_9N_3O_2$, bildet sich aus dem l. c. beschriebenen Dibromid, $C_{10}H_9Br_2N_3O_2$, I., durch kurzes Erhitzen auf etwa 110°, nach folgender Gleichung:

I.  II.

Harte, glänzende, rhombische Prismen, F. 210°. wl. in W. Die wss. Lsg., neutralisiert mit NH_3, giebt mit $AgNO_3$ einen in W. unl., in NH_3 ll. Nd. Beim Erhitzen mit NaOH verliert das Imid 1 Mol. NH_3; die mit Essigs. angesäuerte Fl. liefert mit $AgNO_3$ ein Silbersalz, aus dem Vf. durch H_2S eine nicht näher untersuchte, in W. sll. *Säure*, F. 184°, gewann. Im Gegensatz zum β,β-Methyläthyldicyanglutarimid entwickelt das neue Imid in neutraler wss. Lsg. kein Äthan, und auch beim Erhitzen auf 240—245° bilden sich unter starker Zers. nur geringe Mengen von CO, CH_4 und C_2H_6. — *β,β-Dimethyl-α,α-dicyanglutarimid*, $C_9H_9N_3O_2$ (III.), entsteht bei der Einw. von 6—7 g Aceton auf 20 ccm Cyanessigester und 36 ccm 14%ig. alkoh. NH_3 in Form seines Ammoniumsalzes. Das freie Hydromethyldicyanmethyldioxypyridin krystallisiert in farblosen, glänzenden Blättchen, F. 216—217°, wl. in k. W., l. in A. und Essigs. KNO_2 und H_2SO_4 geben, wie beim entsprechenden Dimethylderivat, eine charakteristische Gelbfärbung; beim Erhitzen auf 310—320° entwickelt sich Methan. Ammoniumsalz, $C_9H_8(NH_4)N_3O_2$, weiße, krystallinische, all. M. Merkwürdigerweise entwickelt seine wss. Lsg., im Gegensatz zu dem Ammoniumsalz des β,β-Methyläthyldicyanglutarimids, auch beim mehrtägigen Stehen **kein** Gas. Silbersalz, $C_9H_8AgN_3O_2$, weißer, mikrokrystallinischer Nd., l. in verd. HNO_3. — *Bromderivat*, $C_9H_7Br_2N_3O_2$, F. 190—195°. Aus diesem entsteht bei längerem Erhitzen mit 40%ig. Essigs. auf dem Wasserbade das *3,3-Dimethyl-1,2-dicyan-*

III. 

IV. 

V. 

trimethylendicarbonimid, $C_9H_7N_3O_2$, kleine, farblose, glänzende, harte Prismen, F. 242° unter Zers., l. in W., A., Essigs. Silbersalz, weißer Nd., unl. in W. — *β,β-Methylhexyl-α,α-dicyanglutarimid*, $C_{14}H_{19}N_3O_2$, bildet sich durch Einw. von 22,6 g Cyanessigester auf 12,8 g Methylhexylketon und 40 ccm alkoh. 13%ig. NH_3. Breite, farblose Blättchen, F. 156—157°, swl. in W. In neutraler wss. Lsg. zers. es sich in Hexan, C_6H_{14}, u. Methyldicyanglutakonimid, $C_8H_5N_3O_2$. — *Bromderivat*, $C_{14}H_{17}Br_2N_3O_2$, kleine, glänzende Krystalle, swl. in k. W. und verd. Essigs., l. in konz. Essig., F. 135°, verliert sein Brom erst bei mehrstündigem Erhitzen mit 50%ig. Essigs. unter B. von

3,3-Methylhexyl-1,2-dicyantrimethylendicarbonimid, $C_{14}H_{17}N_2O_2$, perlmutterglänzende Blättchen, F. 154—155°, swl. in W., l. in A. u. Essigs.

Aus den bisherigen Verss. der Vff. hat sich ergeben:

I. Die Ketone $CH_3COC_nH_{2n+1}$ bilden mit Cyanessigester und NH_3 Glutarimide, resp. Piperidinderivate vom Typus IV., die als Imide von disubstituierten *α,α*-Dicyanglutarss. $COOH \cdot CHCN \cdot C(CH_3)(C_nH_{2n+1}) \cdot CHCN \cdot COOH$, aufzufassen sind.

II. Diese neuen gesättigten Verbb. liefern Dibromderivate, die ihrerseits unter neuer Kohlenstoffbindung in Trimethylenderivate vom Typus V. übergehen. Im Gegensatz zu den Körpern der I. Klasse geben die Dibromide und ihre Derivate mit KNO_2 und H_2SO_4 keine Gelbfärbung. — Von höheren Ketonen, auf die Vff. ihre Verss. ausgedehnt, und über die bald berichtet werden soll, zeigt Pinakolin diese Rk. nicht. (Estr. aus Atti R. Accad. Torino **34**. 18/6. [Juni.] Univ.-Lab. Turin; Sep. v. Vff. 17 SS.) Roth.

Icilio Guareschi und **Ernesto Grande**, *Einwirkung der Hitze auf hydrierte Verbindungen.* Vergl. Atti R. Accad. Torino **33**; C. **98**. II. 61. I. *Cyantrimethyldihydropyridon*, $C_9H_{12}N_2O$, F. 194,5°, zerfällt beim Erhitzen auf 320—330° zum gröfsten Teil in *Methan* und *Cyandimethylpyridon*, $C_8H_8N_2O$, F. 288—289°. — II. *N-Methylcyantrimethyldihydropyridon*, $C_{10}H_{14}N_2O$, F. 142—143,5°, liefert bei 320 bis 330° in analoger Weise *Methan* und *N-Methylcyanmethylpyridon*, $C_9H_{10}N_2O$, F. 203—204°. — Auch andere Verbindungen, die die Gruppen $\frac{CH_3}{CH_3}>C<\frac{CH_2}{}$ oder $\frac{CH_3}{C_2H_5}>C<\frac{CH_2-}{}$ enthalten, liefern, unter gleichen Bedingungen, Methan, resp. Äthan, so z. B. *β,β*-Dimethyldicyanglutarimid (vergl. vorst. Ref.) — III. *Dihydrocollidindicarbonsäureester*, $C_{14}H_{21}O_4N$, zerfällt bei 340—350° in CO_2, CO, CH_4, C_2H_4, C_2H_5OH, *2,6-Lutidinmonocarbonsäureester*, $C_{10}H_{13}O_2N$, Kp. 255—257° [Weiss (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1307) 240°], farblose Base, und *2,6-Lutidindicarbonsäureester*, $C_{13}H_{17}O_4N$, lange, farblose Nadeln, F. 73°, Kp. 300—305°. — IV. *Phenyldihydrolutidindicarbonsäureester*, $C_{19}H_{23}O_4N$, Krystalle, F. 157°, bildet sich bei der Einw. von Acetessigester auf Benzaldehyd bei Ggw. von alkoh. NH_3 und liefert bei der trockenen Dest. CO_2, C_2H_4, H u. *Phenyllutidinmoncarbonsäureäthylester*, $C_{16}H_{17}O_2N$, Kp. 315—320°. Infolge sekundärer Rkk. beobachteten Vff. dabei gleichzeitig noch das Auftreten von C_2H_5OH, C_6H_6, CO, C_2H_6 und von *Lutidindicarbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{17}O_4N$. — V. *Dihydrolutidindicarbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{19}O_4N$, nadelförmige fluoreszierende Krystalle, bei 183° völlig geschm. Darst. Durch Einw. von Acetessigester auf Formaldehyd und alkoh. NH_3. Die Dest. unter gewöhnlichem Druck ergab: CO, CO_2, C_2H_4, C_2H_6 (?), Lutidindicarbonsäureester, $C_{13}H_{17}O_4N$, F. 73° (Hauptprod.), Lutidinmonocarbonsäureester, $C_{10}H_{13}O_2N$ und C_2H_5OH.

Aus den mitgeteilten Verss. folgt, dafs bei der Dest. von Dihydroestern sich 1 Mol. H, resp. KW-stoff bildet, der seinerseits reduzierend wirkt; ferner zersetzt sich ein Carboxäthyl des ursprünglichen Dihydro- oder des daraus entstandenen Esters unter B. von CO_2 u. C_2H_4. — Vff. betonen zum Schlufs noch einmal die Wichtigkeit derartiger Unterss. für das Studium organischer Verbb. (Estr. aus Atti R. Accad. Torino **34**. 18/6. [Juni.] Univ.-Lab. Turin; Sep. von Vff. 16 SS.) Roth.

Edmund C. Shorey, *Xanthinbasen in Rohrzucker.* Wenn eine Probe Zuckerrohrsaft durch Bleisubacetat gereinigt, der Bleiüberschufs durch Na_2CO_3 oder H_2S entfernt und das Filtrat ev. mit NaOH alkal. gemacht ist, so rufen ein paar Tropfen Fehling'scher Lsg. in der sd. Fl. einen weifslichen, rasch grün werdenden Nd. hervor, der auf die Ggw. von Xanthinkörpern hinweist, die sich mit dem bei Ggw. reduzierender Substanzen gebildeten Cu_2O zu gleichen Molekülen verbinden. Sind die reduzierenden Substanzen und Fehling'sche Lsg. im Überschufs, so verschwindet

dieser grünliche Nd. in der roten Farbe des überschüssigen Cu_2O. Zur Isolierung des Xanthinkörpers wurden 10 l Saft in der oben erwähnten Weise behandelt und so viel FEHLING'sche Lsg. zugesetzt, dafs ein deutlich roter Nd. entstand. Dieser wurde in verd. HNO_3 gel., die Lsg. mit ammoniakalischer $AgNO_3$-Lsg. gefällt, der schmutzig braune Nd. mit verd. HCl behandelt, das AgCl abfiltriert und die Lsg. eingedampft. Hierbei schieden sich lediglich die charakteristischen Krystalle des Guaninhydrochlorats ab. Xanthinhydrochloratkrystalle konnten weder im Saft des reifen Zuckerrohrs, noch in Abfallmelassen auf die angegebene Weise nachgewiesen werden. Das *Guanin* wurde in freier Form durch NH_3 abgeschieden und ferner durch die STRECKER'sche Probe (Umwandlung in Xanthin durch HNO_2) identifiziert.

Zur Ermittelung der Guaninmenge im Zuckersaft wird in dem roten Cu_2O-Nd. der darin enthaltene N bestimmt und auf Guanin umgerechnet. Es resultierten für Zuckersaft (Mittel aus 6 Proben) 0,0350 % Total-N, 0,0012 % Guanin-N = 0,0025 % Guanin und in Abfallmelassen (Durchschnitt aus 4 Proben) 0,7140 % Total-N, 0,0308 % Guanin-N = 0,066 % Guanin. Das Verhältnis des Total-N zum Guanin-N war also im Rohsaft 100 : 3,42 und in den Abfallmelassen 100 : 4,31. — In der Zuckeranalyse kann vorhandenes, unbeachtet gebliebenes Guanin zu Fehlern Veranlassung geben. Bei der gravimetrischen Bestimmung des reduzierenden Zuckers nach FEHLING wird, da H auf die Guaninverb. ohne Wirkung ist, letztere als Cu gewogen; es ist deshalb die elektrolytische Cu-Bestimmung vorzuziehen. Eine Lsg. von phosphorwolframs. Na in H_2SO_4 fällt auch das Guanin z. Tl. und zwar als Guaninsulfat; das Guanin mufs deshalb aus der Zuckerlsg. zuerst durch H_2SO_4 entfernt werden. Der durch Mercurinitrat in der klaren, durch Bleisubacetat gereinigten Zuckerlsg. gebildete Nd. enthält auch das etwa vorhandene Guanin, so dafs ein solcher Nd. weder, wie angenommen wird, die Menge der vorhandenen Amidokörper angiebt, noch die Ggw. derselben überhaupt beweist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 609—12. Juli. [15/3]. Kohala, Hawaii.) DÜSTERBEHN.

H. A. D. Jowett, *Die Untersuchung von Präparaten, welche Pilocarpin enthalten, und die Eigenschaften von Pilocarpinnitrat und -chlorhydrat.* Zur Bestimmung des Pilocarpingehaltes eines Präparates isoliert Vf. die Gesamtalkaloide und scheidet aus diesen das Pilocarpin in Form des wl. Nitrats ab. Aus dem F. des letzteren ergiebt es sich, ob es ungefähr rein ist. Ist derselbe $>174°$, so kann das Nitrat als rein betrachtet werden und aus der Menge desselben der Gehalt an Pilocarpin direkt berechnet werden. Bei einem F. von 167—174° kann man annehmen, dafs das Salz ca. 80—90 % Pilocarpinnitrat enthält. Bei einem F. $<167°$ mufs das Salz erst umkrystallisiert werden. — Reines Pilocarpinnitrat hat den F. 176—178°, ist l. in 6 bis 7 Tln. W. von gewöhnlicher Temperatur, ll. in sd. A., l. in 146 Tln. k. 95 %ig. A., $[\alpha]_D = +81$ bis $+83°$. Eine konz. wss. Lsg. giebt bei Zusatz von wss. NH_3, NaOH und KOH keinen Nd. — Pilocarpinchlorhydrat krystallisiert in weifsen, zerfliefslichen Krystallen, F. 200—204°, l. in gleichen Teilen W. und in 10 Tln. absol. A., fast unl. in Ä. und Chlf., $[\alpha]_D = +90$ bis $+92°$. (Pharm. Journ. [4] **9**. 91—93. Juli. Britische pharm. Konferenz in Plymouth.) HESSE.

J. Effront, *Löslichkeit der Proteosen und Peptone in Alkohol.* Die älteren Angaben über diesen Gegenstand differieren sehr; der Vf. zeigt, dafs aus neutralen Lsgg. die Proteosen durch A. gröfstenteils gefällt werden, während die wahren Peptone in Lsg. bleiben; ist die Fl. jedoch sauer, so nimmt die Fällbarkeit der Proteosen durch A. mit dem wachsenden Säuregehalt rasch ab. Die Löslichkeit der Handelspeptone in A. variiert stark, je nach der Qualität des Prod. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 676—80. 20/7.) STELZNER.

T. H. Williams Idris, *Prüfung der im Handel befindlichen terpenfreien Citronen- und Pomeranzenöle.* Vf. zeigt, dafs viele der im Handel befindlichen terpenfreien

Citronenöle den Namen „terpenfrei" nicht verdienen, weil sie noch reichliche Mengen Terpene enthalten. Ein gutes terpenfreies Citronenöl mufs ein D^{15}. 0,893—0,896, eine optische Drehung von —7° 12′ bis —7° 20′ haben, es mufs zu 60—70% von $NHSO_3$-Lsg. absorbiert werden, in allen Verhältnissen mit 90%igem A. mischbar u. in ca. 20 Tln. 70%ig. A. l. sein. Sehr wichtig zur Beurteilung der Güte eines terpenfreien Citronenöles ist natürlich dessen Geruch. — Terpenfreie Pomeranzenöle des Handels zeigten D^{15}. 0,878 bis D. 0,894 und eine optische Drehung von +12° bis +33°. Die niedrige D. u. die damit verbundene hohe optische Drehung einiger Öle beweist, dafs dieselben durchaus nicht terpenfrei waren. (Pharm. Journ. [4] **9.** 103. 29/7.) Hesse.

E. J. Parry, *Cardamomenöl.* Durch Dest. von Malabar-Cardamomen erhielt Vf. 1,3% eines hellgelben Öles, $D^{15,5}$. 0,9418, optische Drehung (100 mm) +40° 41′, aus Mysore-Cardamomen ein ganz ähnlich riechendes, hellgelbes Öl, $D^{15,5}$. 0,9418, optische Drehung: +46° 39′. Diese Daten stimmen mit den Angaben über Malabar-Cardamomenöl überein, nicht aber mit den bisher für Ceylon-Cardamomenöl angegebenen Eigenschaften. Die Öle, welche in 40—45 Vol. 60%ig. A. l. sind, enthalten reichliche Mengen Ester, zers. beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck. Vf. konnte in den Ölen *Cineol* (5—10%), *Limonen* und geringe Mengen *Terpineol* nachweisen. (Pharm. Journ. [4] **9.** 105. 29/7.) Hesse.

A. Tschirch, *Untersuchungen über die Sekrete.* 31. **A. Will,** *Über die Sekretbildung im Wund- und Kernholze.* Wenn man ein Laub- oder Nadelholz verwundet, so scheidet die Pflanze alsbald in den Zellen des trachealen Systems Sekrete aus („Schutzholzbildung"), um die Wunde zu verstopfen. Ein ähnlicher Vorgang findet auch bei der B. des sogen. „Kernholzes" statt, und zeigen Wund- und Kernholzausfüllungen vielfache Übereinstimmungen. — Vff. haben nun an zahlreichen Laub- u. Nadelhölzern, sowie krautartigen Pflanzen, denen sie Verwundungen beibrachten, welche teils sich selbst überlassen, teils durch Teer, Wachs oder Eintauchen in W. verschlossen wurden, die Entstehung u. Entw. solcher Sekrete studiert u. berichten kurz in vorliegender Abhandlung (eine gröfsere Arbeit folgt später) über die gemachten Beobachtungen, welche ein vorzugsweise botanisches Interesse haben. (Arch. der Pharm. **237.** 369—72. 25/7. [26/5.] Bern. Pharm. Univ.-Inst.) v. Soden.

Georg Cohn, *Über das Acetylleukomethylenblau.* Diese Verbindung, $CH_3CO \cdot N : [C_6H_3N(CH_3)_2]_2 : S$, soll zum Ersatz des Methylenblaues dienen und wird durch Reduktion des Methylenblaues mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (dreifache Menge) und 1—2-stündiges Kochen der entfärbten Fl. unter Zusatz von geschm. Natriumacetat dargestellt (DRP. Nr. 103147). Geschmacklose, an der Luft grünlich werdende, harte Nadeln (aus Eg. und etwas W.), F. 179—181°, ll. in h. Eg., swl. in Bzl. u. Ä. Die Lsg. des Präparats in konz. HCl giebt mit $FeCl_3$ einen in W. ll. gelben Nd. eines Doppelsalzes, welcher sich durch Zers. bald grün färbt. Mit Hg_2Cl_2-Lsg. entsteht ein weifser Nd., F. 127°. Das Pikrat schm. bei 184—185° (Zers.). — *Acetylleukoäthylenblau,* $C_{22}H_{29}N_3OS$, F. 179—180°, fast weifse Nädelchen. Darst. u. Eigenschaften sind analog denen der Methylverb. (Arch. der Pharm. **237.** 385—90. 25/7. [1/6.] Berlin. Lab. von Dr. Burkhard.) v. Soden.

E. Léger, *Über die Aloïne* (vergl. C. **98.** II. 582; **99.** II. 210). Der Vf. giebt einen kurzen Überblick über die Geschichte der *Aloïne* und beschreibt dann die Gewinnung des *Barbaloïns,* $C_{16}H_{16}O_7$, aus der Barbados-Aloë (Ausbeute 150 g Barbaloïn, 5—6 g Isobarbaloïn aus 1 kg Material). Das Barbaloïn krystallisiert aus Methylalkohol in gelblichen Nadeln; ll. in SS. und Alkalien; mit Bromwasser entsteht ein gelber, in A. sll. Nd. (das früher als *Tribrombarbaloïn* angesehene Prod. ist ein Deri-

vat des Isobarbaloïns); aus W. scheiden sich gelbliche, wollige Nadeln mit 3 Mol. H_2O ab, aus Holzgeist umkrystallisiert, enthält die Substanz 1 Mol. H_2O. — Das Barbaloïn enthält drei OH-Gruppen, von welchen zwei Phenolcharakter besitzen, während die dritte wahrscheinlich ein Alkoholhydroxyl ist. — Bei der Einw. von Benzoylchlorid in k. Pyridin wurde das *Dibenzoylbarbaloïn*, $C_{16}H_{14}(O\cdot COC_6H_5)_2O_5$, erhalten; gelbe, schwammige, nicht bitter schmeckende M. aus Ä. — Die analog bereitete *Diacetylverbindung* ist amorph. — Erhitzt man das Aloïn dagegen mit Säurechloriden im Rohr auf 100°, so entstehen Triacidylderivate. — Das *Tribenzoylbarbaloïn*, $C_{16}H_{13}(O\cdot COC_6H_5)_3O_4$, gleicht der Dibenzoylverb., ist jedoch leichter in Ä. u. weniger l. in A., als diese. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 668—73. 20/7.) STELZNER.

E. Léger, *Über das Barbaloïn* (vgl. das vorstehende Ref.). Bei der Einw. von $KClO_3$ + HCl auf das Barbaloïn entsteht ein *Trichlorbarbaloïn*, $C_{16}H_{13}Cl_3O_7$ (vergl. TILDEN, J. Chem. Soc. London **25**. 204); gelbe, nach WIROUBOFF klinorhombische Krystalle aus 90%ig. A., die wie rhombische Tafeln aussehen und 1 Mol. H_2O enthalten; wl. in A.; swl. in W.; unl. in Bzl.; ll. in Soda unter Bildung des Salzes $C_{16}H_{11}Cl_3O_7Na_2$, orangegelbe, in W. ll. Nadeln. — Auch das Trichlorderivat enthält drei OH-Gruppen: *Triacetyltrichlorbarbaloïn*, $C_{16}H_{10}Cl_3O_4(O\cdot COCH_3)_3$, bei 100° im Rohr mittels Acetylchlorid dargestellt; mkr., rhombische Tafeln von gelber Farbe; swl. in A., Ä.; ll. in Bzl. — *Tribenzoyltrichlorbarbaloïn*, $C_{16}H_{10}Cl_3O_4(O\cdot COC_6H_5)_3$; amorphe, gelbe Körner; sll. in Ä., Aceton; fast unl. in h. A. — Über die *Konstitution des Barbaloïns* weiſs man bis jetzt, daſs dieses Aloïn wahrscheinlich als Derivat eines hydrierten u. methylierten Trioxyanthrachinons anzusehen ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 673—76. 20/7.) STELZNER.

L. Sostegni, *Über ein Phlobaphen aus Traubensamen.* Das mit lauwarmem W. aus den Samen gewonnene Extrakt liefert nach dem Konzentrieren mit HCl einen Nd., welcher feucht wenig gefärbt und l. in W., A. und Ä. ist nach dem Trocknen dem Önocyanin ähnlich ist (vgl. Gaz. chim. ital. **27**. II. 475; C. **98**. I. 61) sich rotbraun färbt und in allen gewöhnlichen Mitteln unl. ist. Das trockene Prod. l. sich in h. Glycerin und kann aus der Lsg. durch W. und HCl niedergeschlagen werden, und zwar in einer in A. l. Form. Das letztgenannte Prod., ca. 58,5% C u. 5% H, liefert bei der Kalischmelze Brenzkatechin u. vielleicht Phloroglucin, Ndd. mit KOH, Kupfer und Silbersalzen und mit Brom ein Bromid mit 41,2% Brom. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 143—49. 4/4. [21/2.].) FROMM.

Physiologische Chemie.

Robert Herrmann, *Über das fette Öl des Quittensamens.* Das fette Öl der frischen Quittensamen, in einer Ausbeute von 15,3% durch Ätherextraktion gewonnen, besitzt eine gelbe Farbe und einen angenehmen, schwach mandelölartigen Geruch. Die Viskosität wurde nach SCHÜBLER's Methode bei 17° zu 16,4 bestimmt. Das Öl lenkt die Ebene des polarisierten Lichts nicht ab, das Spektrum zeigt im Blauviolett dunkle Absorptionsbänder, Brechungindex für grün = 1,47248, für Rot = 1,47292, D^{15}. 0,922, E. —13,5°, l. in Ä., Bzl., PAe., CS_2 und A.; 1000 g 95%ig. A. lösen 41,5 g Öl. Säurezahl = 31,7, KÖTTSTORFER'sche Zahl = 181,75, HÜBL'sche Jodzahl = 113, REICHERT-MEISSL'sche Zahl = 0,508, HEHNER'sche Zahl = 95,2. — Bei der Verseifung lieferte das Öl eine braune, flüssige S. und 2 krystallinische, gesättigte Fetts., die *Myristinsäure*, $C_{14}H_{28}O_2$, als Hauptmenge und eine *Säure* vom F. 42°, vielleicht isomer mit der Pentadecyls., in geringer Menge. Die *flüssige Säure*, eine ungesättigte Oxys. von der Zus. $C_{17}H_{32}(OH)COOH$, wurde zur weiteren Reinigung in den *Äthylester* $C_{17}H_{32}(OH)COOC_2H_5$, eine bewegliche, etwas fluoreszierende Fl., $Kp_{7,5}$. 223—22°,

Geruch eigentümlich, Geschmack schwach kratzend, D. 0,8861, Verseifungszahl = 167,5, Acetylzahl = 149,5, übergeführt und aus ihm regeneriert. Hellgelbes Öl, Geruch schwach, D. 0,8931, oxydiert sich leicht an der Luft, Acetylzahl = 153,5, Verseifungszahl = 186,3. Eine *Bromverbindung* der S. $C_{18}H_{34}O_3Br_2$, farblose, weiche, silberglänzende Nadeln, aus PAe., F. 108°, wird beim Versetzen einer Lsg. von 1 g S. in 20 ccm PAe. mit 1 g Brom erhalten. Das Ba-Salz $[C_{17}H_{32}(OH)COO]_2Ba$, eine gelbliche, durchschimmernde M., schm. bei 79°, das Ag-Salz ist sehr zersetzlich. Das Öl enthält die aufgefundenen SS. zumeist als Glyceride gebunden; es wurden aus dem Öl 4,10% Glycerin gewonnen. (Arch. der Pharm. **237**. 358—68. 20/7. Münster. Pharm Abt. d. chem. Lab. d. Königl. Akademie.) DÜSTERBEHN.

L. Marchlewski, *Zur Chemie des Chlorophylls.* Vf. polemisiert gegen die Abhandlung von KOHL (Bot. Centr.-Bl. **19**. 417; C. **98**. I. 992) und erklärt dessen meiste Angaben für unrichtig. (J. pr. Chem. [2] **60**. 91—95. 10/7. [Mai.] Manchester.) RASSOW.

C. A. Browne jr., *Ein Beitrag zur Chemie des Butterfettes.* Die vorliegende Abhandlung ist ein Bericht über die in der Pennsylvania Versuchsstation ausgeführten Unterss. von Butterfetten. Sie zerfällt in drei gröfsere Abschnitte: 1. Physikalische u. chemische Konstanten des Butterfettes. — 2. Chemische Zus. des Butterfettes. — 3. Chemie der Ranzidität. Vf. berichtet heute über den ersten Abschnitt und stellt die für die verschiedenen Konstanten ermittelten Werte in nachstehender Tabelle zusammen.

			Mittel	aus ? Proben
$D^{40}_{15,5°}$		0,9050— 0,9102	0,9073	35
F.		31,6° — 34,6°	33,2°	35
Säurezahl		0,20 — 0,66	0,50	5
Verseifungszahl		224,0 —234,9	228,5	40
Ätherzahl		223,5 —234,4	228	40
Jodzahl		29,36 — 37,30	33,35	40
REICHERT's Zahl (2,5 g)		15,10 — 17,50	16,2	40
REICHERT-MEISSL'sche Zahl (5 g)		22.80 — 32,10	28,3	10
Unl. Säuren in Prozenten		86,03 — 88,84	87,65	10
Acetylzahl		3,5 — 4,8	4,1	5
Glycerin berechnet		12,24 — 12,79	12,46	40
Glycerin gefunden		12,30 — 12,70	12,45	10
Totalfettsäuren berechnet		94,72 — 94,49	94,85	40
Lösliche Fettsäuren berechnet		6,52 — 8,96	7,20	10
D^{20}	der unl. Fettss.	0,9106— 0,9242	0,9162	10
F.	der unl. Fettss.	40,2° — 42,7°	41,7°	10
Verseifungszahl	der unl. Fettss.	212,5 —217,0	214,5	10
Mittleres Molekulargewicht	der unl. Fettss.	258,1 —263,5	261,0	10
D^{20}	der l. Fettss.	0,9475— 0,9483	0,9479	2
Verseifungszahl	der l. Fettss.	563,7 —577,3	571,7	15
Mittleres Molekulargewicht	der l. Fettss.	97,17 — 99,25	98,12	15

Vf. führt die bei der Bestimmung der vorstehenden Konstanten benutzten Methoden einzeln an und beschreibt eine Reihe der auf der genannten Station zur Anwendung gelangten Modifikationen derselben besonders ausführlich. Im Anschlufs hieran folgen einige Bemerkungen über die Beziehungen zwischen den Konstanten verschiedener Butterfette, über anormale Butterfette und den Einflufs der Fütterung auf die chemische Zus. der Butterfette. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 612—33. Juli. Chem. Lab. d. landwirtschaftlichen Versuchsstation der Pennsylv. Stat. Coll.) DÜSTERBEHN.

E. Abelous und **E. Gérard**, *Über die Gegenwart eines löslichen, reduzierenden Fermentes im tierischen Organismus. Reduktionsvermögen der Auszüge der Organe.* Ihre Unterss. über diesen Gegenstand (S. 344) fortsetzend, fanden Vff., dafs das l., die Nitrate reduzierende Ferment ebenso wie durch chloroformhaltiges W., auch durch Glycerin aus den Organen extrahiert werden kann. Während ein Zusatz von Chlf., Thymol (1 : 1000), Zimmtöl, NaF (1—2 : 100) die reduzierende Kraft der Fermentlsgg. nicht beeinflufst, wird sie durch $HgCl_2$ (1 : 2000) aufgehoben, bleibt jedoch bei Ggw. von $HgCl_2$ 1 : 5000 noch erkennbar. Bezüglich des Einflusses der verschiedenen Temperaturen auf die Lsgg. des Fermentes gilt das bereits früher (l. c.) für die Macerationen selbst Gesagte. H scheint die Wirksamkeit des Fermentes zu steigern, CO_2 sie zu verringern. Eine schwach alkal. Rk., hervorgerufen durch Na_2CO_3, wirkt ebenfalls günstig. Beim Filtrieren der Fermentlsgg. über verglühtes Porzellan verlieren diese fast vollständig ihr Reduktionsvermögen. Das Ferment reduziert nicht nur KNO_3, sondern auch NH_4NO_3, es entfärbt Methylenblau und scheint Butters. in Butylaldehyd überzuführen. Eine Hydrogenisierung der Glucose gelang nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 164—66. [17/7.*] Toulouse. Physiol. Lab. d. med. Fakultät.) DÜSTERBEHN.

Max Rubner und **Otto Heubner**, *Die künstliche Ernährung eines normalen u. eines atrophischen Säuglings, nach gemeinsam mit* **Bendix**, **Spitta** *und* **Wolpert** *angestellten Versuchen.* In Fortführung früherer Verss. an Brustkindern (Z. Biolog. **36**. 1; C. **98**. I. 345) sind diese an künstlich ernährten Kindern ausgeführt. Während das Brustkind 91,6 % der in der Muttermilch vorhandenen Spannkräfte für den Körper nutzbar machte, verwertet das Kind bei Kuhmilchkost mindestens 90,7 % der Spannkraft. Von dem Verlust 9,3 % kommen 4,2 % auf den Harn und 5,1 % auf den Kot. Hingegen nutzte ein atrophisches Kind nur 87,1 % der Spannkraft der Kuhmilch und noch viel schlechter die der Kindermilch aus (82,4 %). Die verschiedenen Nährstoffe wirken ganz ungleich in bezug auf Lieferung von Energie, in dem z. B. eine bestimmte Eiweifsmenge um 19,7 % die Wärmebildung vermehrte, die äquivalente Kohlehydratmenge nur um 10,2 %.

Als Mindestbedarf ergeben sich für den Säugling 1021 Cal. pro 1 qm Körperoberfläche. Die überschüssige Kost betrug bei Kuhmilchnahrung beim normalen Kinde 44 %, beim atrophischen 35,5 %. Das atrophische Kind besitzt keine abnorme Art der Zers., des Kraftwechsels und des Ansatzes, sondern nur eine geringere Resorptionsfähigkeit des Darmes und dementsprechend reichlichere Kotbildung. Der Kraftwechsel ist beim Säugling viel geringer als beim Erwachsenen von gleichem Gewichte (Zwerg), der Energieüberschufs der Nahrung wird zum Wachstum verwendet. Durch den erhöhten Stoffwechsel im Dienste des Körperwachstums wird der Kraftwechsel eines Säuglings, der sich in gutem Wachstum befindet, erheblich über die Erhaltungsdiät vermehrt. — Der Verlust durch Wasserverdampfung betrug 28,7 bis 32,5 % der gesamten Wärmeabgabe, also viel weniger, als beim Erwachsenen. Die Wasseraufnahme ist beim Säugling eine aufserordentlich grofse, das normale Brustkind nahm täglich pro kg Körpergewicht 105 g, das normale mit Kuhmilch genährte Kind 110 g, das atrophische Kind bei Kuhmilch 292 g Wasser auf, während der Erwachsene pro kg täglich etwa 40 g Wasser aufnimmt. (Z. Biolog. **37**. 315—98.) SIEGFRIED.

Max Cremer, *Fettbildung aus Eiweifs bei der Katze. Zweite Mitteilung.* Vf. wendet sich gegen die von PFLÜGER (PFLÜGER's Arch. **68**. 176; C. **97**. II. 780) gegen die erste Mitteilung des Vf.'s (Münch. med. Wchschr. **1897**. 97; C. **97**. II. 780) erhobenen Einwände und teilt das Ergebnis eines zweiten Fütterungsvers. an einer Katze mit, welcher eine Fettbildung aus Eiweifs lehrt. Es wurden die Muskeln, Leber, Eingeweide des Tieres mit A. und Ä. extrahiert und in den ätherextraktfreien

Organen das Verhältnis von C:N bestimmt. Diese C-Menge ist nicht viel gröfser, als dem Glykogen-C entspricht, so dafs der beobachtete Kohlenstoffansatz nur die B. von Fett aus Eiweifs bedeuten kann. (Z. Biolog. **38**. 309—14. München. Physiol. Institut.) SIEGFRIED.

Paolo Antonio Lamanna, *Über die Giftigkeit der Alkohole.* Vf. berichtigt die im Boll. Chim. Farm. **38**. 76 gemachte Angabe, nach der Methylalkohol giftiger sei, als Äthylalkohol. Die Verss. von PICAUD, TSUKAMOTO, MEISSNER u. a. haben vielmehr ergeben, dafs die Giftigkeit der AA. mit steigendem Kohlenstoffgehalt zunimmt. Von dieser Regel bildet nur der Allylalkohol, C_3H_6O (u. gewisse andere ungesättigte AA.), eine Ausnahme; nach einer Privatmitteilung von SPICA an den Vf. zeigt der Allylalkohol eine gleiche, wenn nicht sogar stärkere Toxizität als Amylalkohol. (Boll. Chim. Farm. **38**. 473—75. Juli. [Mai.].) ROTH.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Eduard Buchner und **Rudolf Rapp**, *Alkoholische Gärung ohne Hefezellen.* 9. Mitteilung. Vff. beantworten in vorliegender Abhandlung einige Detailfragen, die mit der zellfreien Gärung zusammenhängen, so z. B. die Frage, ob bei fraktioniertem Auspressen zerriebener Hefe anfangs oder später der wirksamere Saft ausgequetscht wird. Nach den Verss. besitzen die zuerst erhaltenen Partien viel geringere Gärkraft, wahrscheinlich da sie durch aufsen an den Zellen anhaftendes W. verdünnt sind. — Alsdann weisen Vff. nach, dafs bei der Darst. von 600 ccm Prefssaft aus 1200 g Hefe der rückständige Prefskuchen noch sehr erhebliche Mengen Zymase enthält. Man kann durch Auspressen unter Wasserzusatz weitere, u. zwar grofse Mengen von gärfähigem Prefssaft gewinnen. — Beim Filtrieren von Prefssaft durch Biskuitporzellan waren die ersten 20 ccm des Filtrates wirksamer als die nachfolgenden Portionen; wahrscheinlich dürfte dies auf einer baldigen Verstopfung der Filterporen beruhen.

Die Frage, welche Zuckerkonzentration die gröfste Gärwirkung giebt, beantworten Vff. dahin, dafs für Rohrzucker, bei Toluolzusatz u. 23°, Konzentrationen von 15 bis 30% gleich günstige waren. Das früher mitgeteilte, von diesem etwas abweichende Ergebnis war wahrscheinlich durch den Arsenitzusatz bedingt, welcher zu störenden Nebenwirkungen Anlafs giebt. Ob das jetzt angeführte Ergebnis durch das gleichzeitige Spiel der verschiedenen Enzyme des Prefssaftes, von Zymase, Invertase und proteolytischen Enzymen bedingt ist, für welche vielleicht verschiedene Optima gelten, liefs sich nicht beurteilen. [Vff. schlagen vor, als Gärkraft eines getrockneten Prefssaftes die Gewichtsmenge CO_2 zu bezeichnen, welche 1 g desselben, gel. in 7 ccm W., bei Zusatz von 30% Rohrzucker (3,4 g) und 0,07 ccm Toluol unter Einhaltung einer bestimmten Versuchsanordnung und bestimmten Temperatur in 24 Stunden liefert.] Nach Feststellung, wie viel CO_2 Münchener Hefeprefssaft ohne Zuckerzusatz entwickelt, konstatieren Vff., dafs der untergärigen Bierhefe ein diastatisch wirkendes Enzym in ausreichender Menge mangelt. Sogen. l. Stärke u. Dextrine verschiedener Herkunft werden durch Prefssaft zum Teil ziemlich lebhaft vergoren. Trauben- und Fruchtzucker werden durch Hefeprefssaft gleich schnell vergoren. Die gegenteiligen Ergebnisse anderer Forscher mögen ihren Grund zum Teil darin haben, dafs dabei Gemenge der beiden Kohlehydrate gleichzeitig mit Hefe in Berührung gebracht wurden, wobei dann Glucose (vielleicht wegen ihrer labileren chemischen Natur) zuerst verschwand, oder sie sind auf die besondere Natur der verwendeten Heferassen zurückzuführen.

Vff. weisen dann nach, dafs die Erhaltung der Gärkraft bei Zusatz von Arsenit von dem quantitativen Verhältnis zwischen diesem und den Prefssaftstoffen abhängt. Man wird annehmen müssen, dafs die schädliche Wirkung des Arsenits auf die

Zymase in einer Art von chemischer Bindung besteht, dafs aber bei Ggw. von geeigneten Eiweifskörpern das Arsenit zuerst mit diesen in Rk. tritt und die Zymase verschont. Prefssaft aus länger gelagerter Hefe scheint solche Eiweifskörper nicht mehr zu enthalten, vielleicht infolge der Anwesenheit von proteolytischen Enzymen; ebenso dürften diese geeigneten Eiweifskörper beim Eindampfen des Prefssaftes zur Trockne über 35° verändert werden; in beiden Fällen tritt daher die Giftwirkung des Arsenits schroff hervor. Auch Zuckerzusatz übt eine ähnliche Schutzwirkung aus, wobei wohl auch eine Art Bindung zwischen Zucker und Arsenit anzunehmen ist, wodurch letzteres gehindert ist, sich auf die Zymase zu stürzen. — Neuere Verss. haben gezeigt, dafs Glucose durch Prefssaft bei Arsenitzusatz vergärbar ist, während früher immer das Gegenteil beobachtet wurde. Vff. sind geneigt, diesen Unterschied auf eine etwas geänderte Qualität des Hefeprefssaftes infolge anderer Zerreibung der Zellen zurückzuführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2086—94. 24/7. [13/7.] München und Berlin.) PROSKAUER.

M. Cremer, *Über Glykogenbildung im Hefeprefssaft.* Aus möglichst frischer Hefe bereiteter Prefssaft hat in der Regel einen merklichen Glykogengehalt, welchen man in dem Filtrat der Trichloressigsäurefällung mittels der Jodrk. nachweisen kann. Überläfst man den Prefssaft 6—12 Stdn. sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur, so schwindet diese Glykogenrk. In vier Fällen, in denen glykogenfreier, resp. -armer Prefssaft mit zehn oder mehr Prozent gärungsfähigem Zucker versetzt und nach 12—24 Stdn. wieder untersucht wurde, war die Glykogenrk. wieder aufgetreten; vier andere verliefen negativ. Vf. vermutet, dafs möglichst frische Hefe und eine Temperatur von 10—12° bei der Gärung für die Glykogenanhäufung günstiger sind, als Karenzhefe und höhere Temperatur. Das beste Resultat (nach dem Färbungsvermögen mit Jod) wurde erzielt nach dem Zusatz von 30% SCHERING'scher Lävulose und ca. 60-stündiger Versuchsdauer. Das neu aufgetretene Glykogen zeigt als besondere Eigentümlichkeit geringere Opaleszenz, als das im ursprünglichen frischen Prefssafte vorhandene. Die letztere kann auch fehlen.

Für die Theorie der Vorgänge im Prefssaft folgt Folgendes: „Lebt" der Prefssaft in irgend einer Weise, so hält Vf. seine Verss. ohne weiteres für verständlich. Enthält er aber nur gel. Substanzen, so zwingen dieselben zur Annahme synthetisierender Enzyme. Auf alle Fälle kann im Prefssaft über die Glykogenstufe eine Umwandlung von Lävulose in Dextrose stattfinden, u. das hält Vf. nicht für unwichtig, mit Rücksicht auf die früher von ihm geäufserte Meinung, dafs möglicherweise die Dextrose (resp. Derivate derselben) allein zu gären vermöge. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2062—64. 24/7. [10/7.] München.) PROSKAUER.

E. Pfuhl, *Untersuchungen über die Entwickelungsfähigkeit der Typhusbacillen auf gekochten Kartoffeln bei gleichzeitigem Vorhandensein von Colibacillen und Bakterien der Gartenerde.* Gelegentlich einer Typhusepidemie kam es in Frage, ob sich Typhusbacillen auf gekochten u. geschälten Kartoffeln bei gleichzeitigem Vorhandensein von Colibacillen und von Bakterien der Gartenerde während der Aufbewahrung in der warmen Küche vermehren und in die Substanz der Kartoffeln hineinwuchern können. Diese Frage mufste auf Grund der Verss. bejaht werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **26**. 49—51. 15/7. [26/6.] Hyg.-chem. Lab. Kaiser Wilhelm-Akademie. Berlin.) PROSKAUER.

Friedr. Müller, *Über reduzierende Eigenschaften von Bakterien.* Die beiden für diese Unterss. in Betracht kommenden Farbstoffe, Methylenblau u. Lackmus, verhalten sich chemischen Agenzien gegenüber verschieden, indem letzterer nicht, Methylenblau ziemlich leicht reduzierbar ist. Daher mufste Lackmus auch der Reduktion durch Bakterien gröfseren Widerstand leisten, als Methylenblau, ein Schlufs, den die Verss. bestätigten. Aus diesem Grunde kann Methylenblau als geeigneter

für die Prüfung der reduzierenden Eigenschaften der Bakterien gelten. Bakterien, die überhaupt nicht reduzieren, giebt es nicht, wohl aber vermögen Bakterien, selbst mit stärkeren reduzierenden Eigenschaften, nicht jeden reduzierbaren Farbstoff zu reduzieren. Die Ursache für die Reduktion liegt in vielen Fällen bestimmt in den lebhaften Oxydationsprozessen, welche sich bei intensivem Wachstum der Bakterien abspielen, bei welcher Gelegenheit der O auch den Farbstoffen entzogen wird. — Manche Bakterien verloren bei 37° C. die Fähigkeit, gewisse Farbstoffe zu reduzieren, welche sie bei einer Temperatur von 16° besafsen; Vf. spricht die Vermutung aus, dafs dieses Verhalten des Bac. prodigiosus zusammenfällt mit dem Ausbleiben seiner Farbstoffbildung bei 37° C.

Das Methylenblau wurde bei 37° sehr rasch reduziert von dem Vibrio der Cholera, Metschnikovi, Bac. Typhi, von den Coli-, Diphtherie-, Milzbrandbacillen u. dem Bac. fluor. liq. Verschiedene Bakterien verhielten sich dem Methylenblau und Lackmus gegenüber verschieden, indem die einen nur jenen, die anderen dagegen beide Farbstoffe reduzierten, und ferner gab es auch solche Bakterien, welche Lackmus energischer als Methylenblau reduzierten. Typhusbacillen entfärbten Methylenblaubouillon innerhalb 34 Stdn., dagegen nicht Lackmusbouillon. Die Choleraspirillen reduzierten beide Farbstoffe. Als Ursache dieses verschiedenen Verhaltens nimmt Vf. an, dafs dasselbe in manchen Fällen nicht nur durch die verschieden leichte Reduzierbarkeit der Farbstoffe, sondern auch durch spezifisch verschiedene Stoffwechselprozesse des Protoplasmas bedingt sei. Die Reduktion kann aber ferner noch durch Stoffwechselprodd. hervorgerufen werden, die möglicherweise auch in statu nascendi diese Einw. besitzen. Die Intensität der Reduktion war schliefslich bei denjenigen Bakterien, welche Methylenblau leicht reduzierten, dem Grade ihrer Wachstumsenergie proportional, und daher kann die Raschheit der Reduktion als Ausdruck der aëroben oder anaëroben Wachstumseigentümlichkeiten der Bakterien aufgefafst werden. Dies ist aber nicht in dem Sinne zu verstehen, dafs etwa ein anaërobes Bakterium Farbstoffe reduzieren müsse, ein aërobes jedoch nicht.

Die schwere Reduzierbarkeit des Lackmus ermöglicht es, diesen Farbstoff zur Stellung der Differenzialdiagnose zwischen ähnlichen Bakterien zu verwenden; so z. B. reduzierte der Typhusbacillus bei Verwendung bestimmter Nährböden niemals Lackmus, wogegen dies Bact. coli that. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **26.** 51—63. 15/7. [17/5.] Hyg. Inst. Freiburg i/B.) PROSKAUER.

Theobald Smith, *Die Einwirkung des Typhusbacillus auf Milch und ihr wahrscheinlicher Zusammenhang mit einem zweiten Kohlehydrat in dieser.* Typhusbacillen erzeugen Alkali, wenn sie in Bouillon, aber nicht, wenn sie in Milch gezüchtet werden; sie und ihnen verwandte Bakterien, die Milch nicht koagulieren (Laktose nicht angreifen), bilden gleiche Säuremengen innerhalb der Milch. Letztere enthält eine Substanz, welche sich Bakterien gegenüber wie Dextrose verhält, und zwar in einer Menge von ca. 0,1%. Die in Milch relativ langsam auftretenden Reaktionsveränderungen deuten darauf hin, dafs die Milch für gewisse Bakterien ein weniger günstiger Nährboden ist, als Peptonbouillon. (J. of the Boston Soc. of Med. Sc. **1898.** II. 236—44.; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **26.** 95. 15/7. Referent NUTALL.)
PROSKAUER.

A. Stutzer und **R. Hartleb**, *Untersuchungen über die bei der Bildung von Salpeter beobachteten Mikroorganismen.* II. Abhandlung, Nitratbildner. Die Mitteilung bezieht sich auf ein aus Erde gezüchtetes Microbium, welches Vff. *Nitromicrobium germinans* nennen; es ist im stande, Nitrite in Nitrate zu verwandeln. — Der erste Teil der Abhandlung beschäftigt sich mit der Morphologie des genannten Mikroben, der zweite Teil mit seinen physiologischen Eigenschaften. Das Nitratmicrobium gehört nicht zu den Bakterien, sondern nimmt eine Sonderstellung unter den Mikro-

organismen ein. Es oxydiert nur Nitrit zu Nitrat. Als Stickstoffnahrung kann es aufser dem Nitrit auch Ammoniumverbb. u. Nitrate verwerten, dagegen keine kompliziert zusammengesetzten organischen Stickstoffverbb., wie z. B. Pepton oder die Bestandteile von Fleischbouillon. Das Nitromikrobium verwertet die atmosphärische freie CO_2, dagegen nicht die gebundene CO_2 der Alkalien u. der alkal. Erden. Die bei bakteriologischen Unterss. gebräuchlichen Kohlenstoffverbb., z. B. die Zuckerarten, können vom Nitromicrobium als Nahrung nicht benutzt werden. Das Nitromicrobium gewinnt die nötige Energie zur B. der organischen Stoffe aus unorgan. Materialien, teils auf chemosynthetischem Wege durch Oxydation des Nitrits zu Nitrat, und vermutlich aufserdem auf thermosynthetischem Wege durch Verwertung von Wärme. (Mittlg. Landw. Inst. Kgl. Univ. Breslau. Heft 2. Juli. Sep. v. Vf.) Proskauer.

H. Will, *Eine Mycodermaart und deren Einflufs auf Bier.* Ein obergäriges Bier zeigte Krankheitserscheinungen, die sich in der Weise geltend machten, dafs die Farbe des Bieres heller wurde. Die Krankheitsursache lag weder in den Bakterien, noch in der Torula, noch den wilden Hefen, sondern wesentlich, wenn nicht ausschliefslich, in dem im Bier vorhandenen Mycoderma. Biere sind häufig mit Mycoderma infiziert, wie Vf. festgestellt hatte. Vf. teilt nun seine Verss. über die Entfärbung von Würze durch die Mycodermaart allein, sowie bei Ggw. von unter- und obergäriger Bierhefe mit. Die entfärbende Kraft der vorliegenden Mycodermaart war bei 20—24° eine sehr weitgehende. Die Mycoderma vermehrt sich bei niederer Temperatur sehr langsam. Die entfärbende Kraft des Mycoderma kommt in kurzer Zeit nur bei höherer Temperatur, bei welcher sich die Obergärungen vollziehen, zur Wirkung. Bei niedriger Temperatur, sowie bei kräftiger Haupt- u. Nachgärung wird Mycoderma im allgemeinen nicht aufkommen. Gleichwohl lassen einzelne Beobachtungen darauf schliefsen, dafs unter Umständen doch eine stärkere Vermehrung eintreten kann, und dafs damit der Geschmack und Geruch des Bieres beeinflufst wird. Einige orientierende Verss. mit Reinkulturen von Mycoderma und mycodermaähnlichen Organismen hatten übrigens gezeigt, dafs einzelne derselben innerhalb 11 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur (Julihitze 20—24°) Würze ebenfalls in nicht unbeträchtlicher Weise entfärbten. (Forts. folgt.) (Z. ges. Brauw. **22**. 391 bis 396. 21/7. Mittlg. wissenschaftl. Stat. für Brauerei München.) Proskauer.

Medizinische Chemie.

Herbert B. Baldwin, *Die toxische Wirkung von Natriumfluorid.* Vf. berichtet über Fälle von Vergiftung durch NaF, die durch eine Verwechselung dieses Salzes mit Backpulver verursacht waren. Die Vergiftungssymptome waren Übelkeit, Speichelflufs, Erbrechen und Diarrhoe. Ein Fall verlief letal (Dosis nicht festzustellen). Im Anschlufs hieran giebt Vf. eine Übersicht der einschlägigen Literatur und empfiehlt zum Schlufs, in derartigen Vergiftungsfällen das NaF als CaF_2 nachzuweisen, bezw. wenn nur der Verdacht einer NaF-Vergiftung besteht, den Urin zu untersuchen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 517—21. Juni.) Düsterbehn.

Adolf Jolles, *Über die Bestimmung der Ferrometerzahl im Gesamtblut und im Serum.* Vf. hat gefunden, dafs der Eisengehalt des Blutes Gesunder 0,0413—0,0559 Gewichtsprozente oder in Kubikzentimetern der Vergleichsflüssigkeit am Ferrometer abgelesen zwischen 6,2—8,8 beträgt (Dtsch. med. Wchschr. **23**. 148; C. **97**. I. 719; Pharm. Post **31**. 39; C. **98**. I. 530; Jellinek, Wien. klin. Wchschr. **11**. 778; C. **98**. II. 1105). Er teilt im Anschlufs an diese Unterss. einige Blutbefunde mit, die er an mehreren kranken Menschen zu erheben Gelegenheit hatte. Hierbei wurde das Eisen nicht nur im Gesamtblut bestimmt, sondern auch regelmäfsig im Blutserum. Es gelang thatsächlich, in einzelnen Fällen von Krankheiten Eisen im Serum fest-

zustellen. Man verwendet zur Eisenbestimmung im Blutserum die doppelte Menge Blut, wie zur Bestimmung des Fe im Gesamtblute, und zentrifugiert das Blut mit 4 ccm einer 0,8% NaCl-Lsg. Das so gewonnene Serum wird im Platintiegel verascht, mit $KHSO_4$ geschmolzen u. dann das Fe nach der vom Vf. früher gegebenen Vorschrift (l. c.) weiter bestimmt. Die bei verschiedenen Krankheiten gefundenen ferrometrischen Werte teilt Vf. schliefslich mit. (Centr.-Bl. f. inn. Med. **20**. 681 bis 688. 1/7. Wien.) PROSKAUER.

Paul Mayer, *Über die Ausscheidung und den Nachweis der Glykuronsäure im Harn.* Der Harn einer Morphinistin enthielt neben reichlichen Mengen von Acetessigs. und Aceton auch eine die FEHLING'sche Lsg. reduzierende Substanz. Der Verlauf der FEHLING'schen Probe war ein auffallender. Während des Erhitzens blieb die Fl. zunächst unverändert, erst nach 1—2 Min. langem Sieden fiel Cu_2O aus, und zwar dann ganz plötzlich, schufsweise. Dieser verzögerte Typus der Reduktion ist von SALKOWSKI bei Ggw. von Pentosen im Harn beschrieben worden u. aufserdem charakteristisch für die gepaarten Glykuronss. Mit Hefe entwickelte der Harn keine CO_2; er zeigte eine starke Linksdrehung. Dagegen trat die TOLLENS'sche Rk. mit Phloroglucin u. Salzs., die den Pentosen u. gepaarten Glykuronss. zukommt, auf. — Dem Vf. gelang es zwar nicht, die hier in Betracht kommende gepaarte Glykurons. selbst, die Morphinverb. derselben, zu isolieren, zumal auch das zur Verfügung stehende Material zu gering war; er zeigte aber, dafs der vorliegende Harn durch andauerndes Kochen mit 5%iger Schwefelsäure immer schwächer linksdrehend und schliefslich rechtsdrehend wurde. Diese Erscheinung konnte aber nur eintreten, wenn eine gepaarte Glykurons. im Harn zugegen war, da infolge anderer angestellter Rkk. Verbb., welche zu einer Täuschung Veranlassung geben konnten, ausgeschlossen waren. Die nach dem Kochen mit S. erhaltene Lsg. zeigte ferner alle Rkk., die der Glykurons. zukommen; so trat die TROMMER'sche Probe nach kurzem Erhitzen ein. Orcin u. Salzs. lieferten die charakteristische Färbung (TOLLENS' Rk. auf Pentosen). SALKOWSKI hat festgestellt, dafs diese Orcinprobe, die mit den Pentosen und der Glykurons. positiv ausfällt, in Harnen, die sicher gepaarte Glykuronss. enthalten, nicht auftritt. Vf. kann bestätigen, dafs man mit dieser Probe nicht allein die Pentosen mit Sicherheit finden kann, sondern auch gepaarte Glykuronss. Fällt nämlich in einem Harne die Orcinprobe negativ aus, und erhält man einen positiven Ausfall derselben nach längerem Kochen des Harns mit verd. Schwefels., so ist der Beweis erbracht, dafs der Harn gepaarte Glykuronss. enthält.

Die gepaarten Glykuronss. geben keine Phenylhydrazinverbb.; dagegen liefs sich aus der mit Schwefels. gekochten Fl. eine solche erhalten, was mit der Angabe THIERFELDER's übereinstimmt, dafs die Glykurons. selbst sich mit Phenylhydrazin zu verbinden vermag. Vf. erhielt aus verschiedenen Glykurons. enthaltenden Fll. Phenylhydrazinverbb., die ganz verschiedene FF. zeigten. Daraus folgert er, dafs es verschiedene Glykuronsäure-Phenylhydrazinverbb. giebt. Die aus obigem Morphinharn erhaltene Glykorons.-Phenylhydrazinverb. schm. bei 135°, eine aus Euxanthins. gewonnene Glykurons. lieferte ein Phenylhydrazinderivat vom F. 200—205°. Denselben F. zeigte eine Verb., die aus einem Chloralhydratharn gewonnen war.

Wie im Morphinharn, liefs sich auch in einem Harne nach Gebrauch von 1—3 g Chloralhydrat in der angegebenen Weise die Ggw. einer gepaarten Glykurons. nachweisen. Normale Harne, nach dem nämlichen Verf. untersucht, enthielten ebenfalls geringe Mengen gepaarter Glykuronss. (Berl. klin. Wchschr. **36**. 591—93. 617—19. 3/7. u. 10/7. I. med. Univ.-Klin. u. chem. Lab. pathol. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Emil Rosenqvist, *Zur Frage der Zuckerbildung aus Fett bei schweren Fällen von Diabetes mellitus.* In Übereinstimmung mit den Resultaten, die einige Forscher bei Behandlung obiger Frage in letzter Zeit (RUMPF, Berl. klin. Wchschr. **36**. 185; C.

99. I. 855) erhalten hatten, zeigt auch Vf., dafs die tägliche Zuckerausscheidung bei daraufhin untersuchten Diabetikern bei weitem diejenige Menge, welche sich aus den Kohlehydraten u. aus dem Eiweifs der Nahrung, sowie aus dem zers. Körperalbumin als entstanden erklären läfst, übertraf. Auf Grund gewisser theoretischer Deduktionen, der von SEEGEN ausgeführten, von WEISS nachgeprüften u. bestätigten Verss., sowie namentlich auf Grund der von RUMPF gemachten Mitteilungen und seiner eigenen Unterss. hält Vf. die Möglichkeit der Zuckerbildung aus Fett als bewiesen. (Berl. klin. Wchschr. **36**. 612—17. 10/7. Frankfurt a/M. Städt. Krankenhaus.) PROSK.

Erich Harnack, *Über die Giftigkeit des Heroins (Diacetylmorphins).* Nach den vorliegenden Angaben in der Litteratur, wonach die Derivate des Morphins, z. B. das Codeïn und das Diacetylmorphin, auf das Herz heftiger einwirken, als das Morphin selbst, glaubt Vf., dafs nach allem, was wir bis jetzt über das Heroin vom Tier und Menschen wissen, die Übergabe des Mittels an die Praxis eine vorschnelle gewesen, und dafs damit ein überaus gefährliches Gift dem ahnungslosen Praktiker in die Hand gegeben worden ist, in betreff dessen nicht genug zur Vorsicht gemahnt werden kann. Vf. teilt Kurven mit, welche den Typus der Atmung beim Hunde unter dem Einflusse des Heroins verdeutlichen. (Münch. med. Wchschr. **46**. 881 bis 884. 4/7. Halle.) PROSKAUER.

K. Basch und **F. Weleminsky**, *Über die Ausscheidung von Mikroorganismen durch die thätige Milchdrüse.* Aus den Unterss. geht hervor, dafs im allgemeinen nur jene Krankheitserreger in die Milch übergehen, welche im stande sind, Hämorrhagien oder solche Veränderungen in der Milchdrüse zu verursachen, durch welche der normale Zusammenhang dieses Organs gestört wird. Bei sehr vielen Krankheiten, auch rein septikämischen Prozessen, wo das Blut mit Keimen überschwemmt ist, und diese die Milchdrüsenelemente längere Zeit umspülen, wird die Milch bis zum Tode steril abgesondert. Infektionskeime, die mit der Milch ausgeschieden werden, erscheinen im strengeren Sinne nicht als Ausscheidungsprodd. von seiten der Drüse, sondern sind vielmehr mechanische Beimengungen infolge von Hämorrhagien oder lokalen Erkrankungen der Drüse selbst. Dafs aber aufser dem Erreger auch noch die betreffende Tierart in Betracht kommt, zeigt die Arbeit von MALVOZ, der bei französischen Schafen durch Anthrax Hämorrhagien in der Placenta erzeugen konnte, bei algerischen nicht. (Arch. Hyg. **35**. 205—26. Hyg. Inst. Prag.) PROSK.

Besredka, *Über die Rolle der Leukocyten bei der Immunisierung durch lösliche arsenige Säure.* Vf. ist es gelungen, Kaninchen gegen sicher tötende Dosen von gel. arseniger S. zu immunisieren, indem er die Leukocyten daran gewöhnte. Man erreicht dies, indem man entweder die tötende Menge Arsenik nach und nach im Laufe eines Tages dem Tiere beibringt (fraktioniertes Verf.), oder indem man mit kleinen Dosen anfängt und täglich die Menge erhöht, bis die tödliche Gabe erreicht ist. Beide Methoden lassen sich auch miteinander vereinigen. — Das Serum der immunisierten Tiere besitzt schützende und antitoxische Eigenschaften gegenüber der tödlichen Menge von Arsen, und zwar innerhalb 48 Stdn. Der „*Antiarsenin*" genannte Schutzstoff ist keine Arsenverb.; die arsenige S., welche jenen begleitet, ist nicht dialysierbar u. stammt aus den Zellen. Die Hypothese, dafs sich die Wirkung des Antiarsenins neutralisieren lasse, steht nicht im Einklang mit den Thatsachen. Das Antiarsenin wirkt intermediär auf das Gift mittels des Leukocytensystems. Die Unterdrückung des letzteren paralysiert die Einw. des Schutzkörpers. (Ann. Inst. Pasteur **13**. 465—79. Juni.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Ein neuer kompendiöser Kaliapparat. Der mit Füllung etwa 35 g wiegende App. ist von CHRIST. KOB & Co. in Stützerbach zu beziehen. Seine Konstruktion ist aus Fig. 20 ersichtlich. (Chem.-Ztg. **23**. 597. 19/7.) WOY.

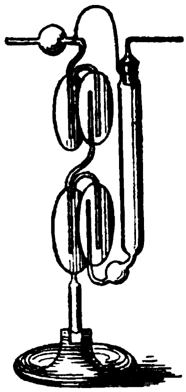


Fig. 20.

N. Chercheffsky, *Elektrischer Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten u. Wachsarten.* Der App. besteht aus einer Neusilberröhre, die in eine zweite derartige Röhre hineingeschoben ist, aus ihr etwas hervorragt und von ihr durch eine Ebonithülle isoliert ist. Das herausragende Ende wird in die zu prüfende verflüssigte Fett- oder Wachsmasse hineingetaucht und nach dem Festwerden der hängengebliebenen M. in ein langsam zu erwärmendes Quecksilberbad eingesenkt. Sobald der Überzug schmilzt, stellt das Hg den Kontakt zwischen den beiden Metallröhren her und ermöglicht einem durch die Röhren hindurchgeschickten elektrischen Strom ein Läutewerk ertönen zu lassen. Der von CH. TORCHEBEUF-Paris angefertigte App. giebt auf 0,1° genaue Resultate. (Chem.-Ztg. **23**. 597. 19/7. Paris.) WOY.

O. F. Tower, *Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in stickstoffhaltigen, organischen Substanzen.* Die Frage, ob bei der Verbrennung N-haltiger organischer Substanzen Stickoxyde in solcher Menge gebildet werden, daſs dadurch das Resultat der C- und H-Bestimmung beeinfluſst und die Verwendung einer reduzierten Kupferspirale unbedingt nötig wird, ist vom Vf. experimentell geprüft worden. Bei Beginn der Verbrennung war die Röhre mit Luft gefüllt. Bis zur eingetretenen Verkohlung der Substanz wurde die Luft abgesperrt, dann O zugeleitet und dieser am Ende der Verbrennung durch Luft wieder verdrängt. Die Wasserabsorption erfolgte durch H_2SO_4, die zweite, halb mit Natronkalk, halb mit $CaCl_2$ gefüllte U-Röhre (vgl. S. 139) war durch eine kleine U-Röhre ersetzt, die mit H_2SO_4 getränkte Glaswolle enthielt. Es ergab sich, daſs Amidoverbb., von denen Harnstoff, Hippurs. und p-Toluidin als Typen gewählt waren, bei der Verbrennung auch ohne Verwendung einer Kupferspirale keine Stickoxyde liefern, die von konz. H_2SO_4 oder Natronkalk absorbiert werden. Von den verbrannten Nitrokörpern, Nitranilin, Dinitrobenzol und Pikrins. gab nur die letzte durch H_2SO_4 und Natronkalk absorbierbare Stickoxyde, die zum gröſsten Teil wahrscheinlich (geschlossen aus der Gewichtszunahme der Absorptionsröhren) aus NO_2 bestehen. Etwa entstandenes NO ist, wenn es nicht weiter oxydiert wird, ohne Einfluſs auf die C- und H-Bestimmung, da es weder von H_2SO_4, noch von Natronkalk absorbiert wird. Die Unters. dieser beiden Absorptionsmittel auf einen Gehalt an aufgenommenen Stickoxyden wurde direkt nach der KJELDAHL'schen Methode ausgeführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 596—605. Juli. Cleveland, O. Adelbert College.) DÜSTERBEHN.

Ed. Bonjean, *Chemische Analyse der Felsen. Bestimmung des Kaliums und Natriums.* Vf. teilt die Analyse von 11 *vulkanischen Felsgesteinen vom Mont-Dore* mit; der Gang der Analysen war folgender. In einer mit Alkalicarbonaten aufgeschlossenen Gesteinsprobe wurden Si, Fe, Al, Ca, Mg und Schwefels. bestimmt; dann wurde zur *Bestimmung der Alkalien* 1 g Gestein mit 0,5 g kohlens. Kalk geglüht;

nachdem Si, Fe, Al und Ca auf die gewöhnliche Weise entfernt waren, wurde zur Trockne verdampft, geglüht, in W. aufgenommen und Mg als Ammoniummagnesiumphosphat entfernt; nach Verjagung des Ammoniaks wurde die Phosphors. mit neutralem Bleiacetat und dann das Blei mit H_2S ausgefällt. Nach dem Eindampfen wurde zur Rotglut erhitzt, mit verd. Salzs. aufgenommen, filtriert, eingeengt und das K mit Platinchlorid und A.-Ä. gefällt; das mit A.-Ä. ausgewaschene Doppelsalz wurde dann in w. W. gel., das Pt durch Mg ersetzt, filtriert, ausgewaschen, verascht und das gefällte Pt gewogen. In der vom $PtCl_4 \cdot 2KCl$ abfiltrierten Fl. wurden A. und Ä. verjagt, das Pt durch H_2S gefällt und das Na schliefslich als Sulfat gewogen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 691—93. 20/7.) Stelzner.

Pellet, *Über die Unstatthaftigkeit des Gebrauches von Bleiessig zur Klärung von Flüssigkeiten, die reduzierende Zuckerarten enthalten.* Vf. weist darauf hin, dafs Bleiessig einmal die optische Drehkraft reduzierender Zucker stört und ferner gewisse Mengen derselben mit niederreifst. Er empfiehlt den Gebrauch von neutralem essigs. Blei zur Entfärbung, welche, wenn nötig, durch unterchlorigs. Kalk befördert werden kann. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 220—21. 15/7.) Woy.

Andrea Archetti, *Über ein sehr empfindliches Reaktiv von Caffeïn.* Bei der quantitativen Bestimmung von Chlor im Urin benutzt man als Indikator $K_2Cr_2O_7$, das sich nach der Fällung der Chloride mit $AgNO_3$ umsetzt, entsprechend der Gleichung:

$$K_2Cr_2O_7 + 2AgNO_3 = Ag_2Cr_2O_7 + 2KNO_3.$$

Da hierbei sich jedoch in HNO_3 l. $Ag_2Cr_2O_7$ bildet, ersetzte Vf. das $K_2Cr_2O_7$ durch Ferricyankalium, das nach dem Schema:

$$K_6Fe_2(CN)_{12} + 6AgNO_3 = Ag_6Fe_2(CN)_{12} + 6KNO_3$$

rotes, in HNO_3 unl. $Ag_6Fe_2(CN)_{12}$ liefert. Bei Verss. mit Urin erhielt jedoch Vf. statt der erwarteten Rotfärbung immer nur Grün-Blaufärbung unter gleichzeitiger Entfärbung des Urins. Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt Vf. an, dafs das Ferricyankalium durch die Harns., resp. Xanthinbasen des Urins reduziert, durch die HNO_3 zum Teil oxydiert wird, und sich durch die Einw. von Ferro- auf Ferrisalz alsdann Berlinerblau, $(Fe_2)_2[Fe(CN)_6]_3$, bildet. Caffeïn zeigte diese Rk. noch in weit stärkerem Mafse, und kann daher zu seinem Nachweis, vielleicht auch zu seiner quantitativen Bestimmung folgendermafsen verfahren werden: Man erhitzt eine Lsg. von Ferricyankalium in der Hälfte seines Volums HNO_3 zum Sieden und verd. mit wenig W. Das Auftreten von Berlinerblau zeigt Caffeïn, vielleicht auch Harns. im Urin an. (Boll. Chim. Farm. **38**. 340—41. [März]. Pavia.) Roth.

J. Bellier, *Die Farbenreaktionen des Sesamöls und drei neue charakteristische Reaktionen desselben.* Von den zahlreichen Reagenzien, die mit Sesamöl Farbenrkk. geben, sind die bekanntesten: 1. Reagens von Behrens, gleiche Teile Schwefel- und Salpeters., giebt, mit dem gleichen Vol. Sesamöl geschüttelt, ein Hellgrün, das schnell in dunkelbraun übergeht. Der Wert dieser sehr empfindlichen Rk. wird dadurch beeinträchtigt, dafs auch manche unbedingt reine Olivenöle schwache Grünfärbung geben. In Vf.'s Abänderung: 100 ccm konz. Schwefels. mit 10 ccm Salpeters. und 50 ccm W. giebt das Reagens ein intensives Grün, das sich weniger schnell in braun verändert. — 2. Reagens von Bishop, Salzs., mit gleichem Vol. Öl geschüttelt scheidet sich die S. nach 24stündigem Stehen im Licht allmählich grünblau aus. Die Rk. ist wenig empfindlich, erfordert 10—15% Sesamölzusatz, wird durch Zusatz einiger cg eines Amins empfindlicher, ist aber wenig empfehlenswert. — 3. Reagens von Baudoin, Salzs., D. 1,18, mit etwas Zucker, zeigt noch 2% Sesam-

öl durch eine intensive Rotfärbung an. Leider geben auch Olivenöle von Tunis, Algier und Portugal mit dem Reagens Rotfärbung. Dagegen geben nach MILLIAU deren Fettss. allein keine Rotfärbung mehr, so dafs bei Verwendung dieser das BAUDOIN'sche Reagens zweifellos Sesamöl anzeigt. — 4. Reagens von VILLAVECCHIA und FABRIS, Salzs. mit etwas Furfurol, verhält sich dem vorhergehenden ganz gleich. — 5. Reagens von TOCHER, 14 ccm HCl und 1 g Pyrogallol, ist sehr empfindlich, giebt auch mit Olivenöl aus Tunis keine Färbung. Man schüttelt gleiche Voll. Öl und Reagens, dekantiert die S. und kocht sie 5 Minuten. Sesamöl giebt eine seiner Menge entsprechend dunkle Purpurfärbung. — 6. Reagens von CAVALLI, $^2/_3$ HCl und $^1/_3$ HNO_3, ist wenig empfindlich und giebt bei Anwesenheit von mehr als 10% Sesamöl beim Durchschwenken gleicher Voll. Öl und Reagens ein lebhaftes Rot.

Neue Reagenzien sind: Ammonvanadat, 100 ccm Schwefels., 50 ccm W., etwa 2 g Ammonvanadat giebt mit Sesamöl geschüttelt sofort ein intensives Grün, das allmählich in schwarzgrün übergeht. Mit Oliven-, Arachis-, Cotton-, Mohn-, Nufs- und Leinöl beobachtet man zuerst nur eine einfache Verdünnung der Farbe des Reagens, dann eine mehr oder weniger starke Schwärzung. Das Reagens ist aber nicht empfindlich genug. Formaldehyd, 100 ccm Schwefels., 50 ccm W., etwa 10 ccm einer 40%igen Formaldehydlsg. Beim Schütteln gleicher Voll. Öl und Reagens tritt allmählich ein sehr beständiges Schwarzblau ein, mit den oben genannten Ölen wird das Reagens mehr oder weniger stark gelb. Bei 2% Sesamöl ist die Emulsion ziemlich dunkel grau, die sich absondernde S. ist schwarzbraun. Mit 5% Sesamöl ist die Emulsion schwarzgrau, mit 10% vollständig schwarz, die sich abscheidende S. ist schwarz mit einem Stich ins Blaue. Diese Rk. gestattet die Erkennung von 1% Sesamöl. Olivenöl von Tunis verhält sich gegenüber dem Reagens, wie andere reine Olivenöle. Resorcin: In ein Reagensglas giebt man 2 ccm Öl, 2 ccm Benzol, das mit Resorcin gesättigt ist, und 2 ccm Salpeters., D. 1,38, die keine nitrose Säure enthalten darf, ev. durch Durchleiten von Luft, von solcher zu befreien ist. Das Reagens giebt, mit Sesamöl geschüttelt, fast augenblicklich ein intensives Blauviolett, die sich abscheidende S. hält sich etwa 5—10 Minuten lang blaugrün. Mit Olivenöl bleibt das Reagens teils ganz farblos, mit tunesischem Öl wird es manchmal mehr oder weniger violett, die sich absondernde S. ist aber blafsgelb und wird allmählich orangegelb. Mit den anderen oben genannten Ölen wird das Reagens intensiv violett, die S. färbt sich aber ebenso, wie bei Olivenöl. Die blaugrüne Färbung der S. ist also dem Sesamöl eigen. Die Salpeters. darf nicht D. unter 1,38 haben. Noch bei 1% Sesamöl in Olivenöl ist die abgeschiedene S. nach einigen Minuten deutlich grün. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 217—20. 15/7.) WOY.

G. A. Le Roy, *Nachweis von Holzmehl in Mehlen und Kleien.* Vf. bedient sich hierzu als Reagens einer Mischung von 15 ccm A. (90—95%ig), 15 ccm W., 10 ccm sirupöser Phosphors. und 1 g Phloroglucin. In einen Porzellantiegel mit flachem Boden giebt man 1—2 ccm dieses Reagens, dazu eine Prise des zu prüfenden Prod. und erwärmt gelinde. Während die normalen Bestandteile des Mehls und der Kleie sich nur ganz schwach färben, wird Holzmehl alsbald und in sich verstärkendem Grade rot gefärbt. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 221—22. 15/7.) WOY.

M. Wintgen, *Die Bestimmung des Formaldehydgehaltes der Luft.* Vf. teilt, auf die Angaben PEERENBOOM's (Hygien. Rdsch. 8. Nr. 16; C. **98**. II. 931) zurückkommend, seine Erfahrungen mit, welche er bei der Bestimmung des Formaldehydgehaltes in der Luft nach dem Verf. von ROMIJN gemacht hatte, und weist nach, dafs nur unter ganz bestimmten Bedingungen befriedigende Resultate erzielt werden; diese hängen von der Stärke der Jodlsg. und ihrem Überschufs, sowie dem Gehalte an überschüssigem Alkali ab. Vf. verwendet zur Bindung des Formaldehyds stets

$^1/_{10}$ N.-Jodlsg., wie ROMIJN angegeben hatte, und einen starken Überschuſs an Alkali, wodurch dann auch das Hintereinandereinschalten mehrerer Absorptionsröhren unnötig ist. Die Angabe von PEERENBOOM über den Grund der Abnahme des Jodgehaltes in den Absorptionsröhren hält Vf. nicht für ganz gerechtfertigt; er glaubt, daſs dieselbe nur durch eine Verflüchtigung von Jod hervorgerufen sei. (Hygien. Rdsch. **9**. 753—57. 15/7. Kaiser Wilhelm-Akademie. Berlin.) PROSKAUER.

Peerenboom, *Erwiderung auf vorstehende Veröffentlichung.* Entgegen WINTGEN's Angabe glaubt Vf. aus dessen Zahlen schlieſsen zu können, daſs es für den Ausfall der Resultate weniger auf die Konzentration der Jodlsg. ankomme, als auf das Verhältnis der Formaldehydmenge zu jener. Alsdann hält Vf. seine Ansicht aufrecht, daſs man die Abnahme des Jodgehaltes in den Absorptionsröhren nicht einzig und allein der Verdunstung von Jod zuschreiben muſs. (Hygien. Rdsch. **9**. 757—59. 15/7. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

A. Zega und **R. Majstorovic**, *Die Jodzahl der Fettsäuren.* Vff. haben bei Unters. des Maisöls erheblich niedrigere Jodzahlen der Fettss. erhalten, wie andere Autoren, 90—93 gegen 110—120. Sie hatten die bei Bestimmung der HEHNER'schen Zahl abgeschiedenen Fettss. benutzt, welche auſserdem etwa 14 Tage in den Wägegläschen stehen geblieben waren. Es hat sich nun herausgestellt und wird an Maisöl zahlenmäſsig bewiesen, daſs die Jodzahlen der Fettss. mit der Länge des Stehens, sowie mit der Höhe und Dauer der Erhitzung beim Trocknen abnehmen. Durch achttägiges Stehen fiel die Jodzahl der Maisölfettss. von 118,6 auf 102,3. Fettss. aus Olivenöl hatten nach einstündigem Trocknen bei 100° die Jodzahl 83,7, nach 4stündigem Trocknen, bei welchem die Temperatur bis 108° stieg, 70,9. Fettss. aus Sesamöl hatten nach 1 Stunde Trocknung bei 95,2 die Jodzahl 112,2, nach 4 Stdn. 104,9. Fettss. aus Cottonöl nach 1 Stunde bei 100° die Jodzahl 106,9, nach 4 Stdn. 99,7. Das Verf. der Bestimmung der Jodzahl muſs also noch weiter präzisiert werden. (Chem.-Ztg. **23**. 597. 19/7. Kgl. Serb. Staatslab. zu Belgrad.) WOY.

H. Barth, *Über einige Änderungen der Lehmann'schen Methode zur Bestimmung von Zucker im Urin.* Vf. tadelt an der Methode von LEHMANN die durch Ggw. von viel Kupferjodür bedingte schwierige Erkennbarkeit des Umschlages der Stärke. Er verd. deshalb die kurz vor dem Vers. zu mischende FEHLING'sche Lsg. auf das Fünffache und verwendet statt 25 ccm Zuckerlsg. nur 5 ccm. Der Titer der Kupfersulfatlsg. wird nicht durch genaues Einwägen von chemisch reinem Sulfat, sondern durch Titration gegen eine bekannte Lsg. von chemisch reinem Traubenzucker festgelegt. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **37**. 290—92. 15/7.) WOY.

Duyk, *Bestimmung des Gehaltes von Zimmtwasser.* Die Aldehyde haben die Eigenschaft, mit Phenylhydrazin unl. Hydrazone zu bilden. Vf. bedient sich dieser Rk. zur Bestimmung des Gehaltes medizinischer WW. an Aldehyden. Als Reagens dient eine Lsg. von 1 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 1,5 g Kaliumacetat in 10 ccm W. 167 Tle. Hydrazon entsprechen 100 Tln. Zimmtaldehyd. Minzen-, Rosen-, Orangenblüten-, Kamillenww. reagieren nicht mit Phenylhydrazin. Der Gehalt von Kirschlorbeerw. an Benzaldehyd ist nach vorstehender Methode leicht zu bestimmen. Ggw. geringer Mengen A. schadet nichts. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 223—24. 15/7.) WOY.

Enrico Rimini, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Hydrazin.* Vf. weist kurz auf die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Hydrazin hin, von denen er die neuerdings von HOFMANN und KÜSPERT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 64; C. **98**. I. 479) angegebene für die beste hält. Vf. fand bei dem Studium der Einw. von Jods. auf Hydrazinsalz, daſs dieselbe quantitativ verläuft, entsprechend dem Schema:

$$15\,H_2N \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4 + 12\,KJO_3 = 15\,N_2 + 36\,H_2O + 6\,K_2SO_4 + 9\,H_2SO_4 + 12\,J$$

oder vielmehr in den beiden Phasen:

$$15\,H_2N \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4 + 10\,KJO_3 = 15\,N_2 + 30\,H_2O + 5\,K_2SO_4 + 10\,H_2SO_4 + 10\,HJ,$$
$$10\,HJ + 2\,KJO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 6\,H_2O + 12\,J.$$

Mit Bromaten reagiert Hydrazin nur in der Wärme, mit Chloraten überhaupt nicht. Um also ein Hydrazinsalz zu analysieren, fügt man zu einer bestimmten Menge desselben eine beliebige Menge Jodat, erhitzt direkt über der Flamme, bis die Fl. — in wenigen Minuten — farblos geworden, und titriert dann, nach dem Abkühlen und Ansäuern mit verd. H_2SO_4, mit Hyposulfit zurück. Vf. denkt, diese neue volumetrische, schnell ausführbare und dabei empfindliche Methode auch auf die Bestimmung von Hydroxylamin u. Semicarbazid auszudehnen, und wendet sich zum Schluſs gegen die von VITALI (Boll. Chim. Farm. **38**. 201; C. **99**. I. 1083) aufgestellten Gleichungen betreffend die Umsetzung von Hydrazinsalz mit Bromaten, die mit des Vf.'s Verss. nicht in Einklang zu bringen sind. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 265—69. 3/6. [10/4.] Lab. Öffentl. Gesundheitsamt. Rom.) ROTH.

H. Droop Richmond und **C. H. Rosier**, *Die Bestimmung des Fettes in der Milch unter Verwendung von Petroläther als Lösungsmittel.* PAe. zeichnet sich vor Ä. durch seine geringere Flüchtigkeit und Unlöslichkeit in W. aus. Letztere Eigenschaft ist für die Ausschüttelung des Fettes aus der Milch insofern von Nachteil, als der PAe. mit den Fettkügelchen nicht in so innige Berührung gebracht werden kann, wie Ä. Bei der Methode von WERNER-SCHMID gelingt es bei Ersatz des Ä. durch PAe. bei dreimaligen Ausschütteln nicht, sämtliches Fett in Lsg. zu bringen. Nimmt man statt HCl Schwefels. und setzt Amylalkohol zu, kurz verfährt nach GERBER, schüttelt dann aber statt zu zentrifugieren mit PAe. aus, so geht alles Fett in den PAe. über. Das Vol. der Fettlsg. ist aber um das Vol. des Fettes gröſser, als das angewandte PAe.-Vol. Man kann daher durch Wägung eines eingedampften aliquoten Teiles nicht auf das Ganze schlieſsen. Auch nimmt der PAe. noch eine geringe Menge einer ätherisch riechenden Substanz auf und färbt sich beim Eindampfen, sofern er nicht vorher mit W. gewaschen wird.

Resultate, welche mit den nach anderen zuverläſsigen Methoden erhaltenen übereinstimmen, giebt folgendes Verf. der Vff.: 9 ccm einen 90—91 %igen Schwefels. werden mit abgewogenen 10 g Milch überschichtet, 0,9 ccm Amylalkohol und nach Abkühlen auf etwa 25° 20 ccm PAe. zugegeben, geschüttelt, absitzen gelassen, dieses noch zweimal wiederholt, die PAe.-Schicht in ein Röhrchen mit 20 ccm W. übergegossen, geschüttelt und der PAe. nach dem Absitzen in ein gewogenes Gläschen gebracht. In gleicher Reihenfolge wird die Milchlsg. nochmals mit PAe. ausgeschüttelt, der PAe. abdestilliert, das Fett getrocknet und gewogen. (The Analyst. **24**. 172—75. Juli. [12/4.].) WOY.

C. Montemartini und **D. Trasciatti**, *Bemerkungen über die Bestimmung des Morphins im Opium.* Vff. wenden sich gegen die Kritik ihrer Chlornatriummethode (Gaz. chim. ital. **27**. II. 302; C. **97**. II. 1164) seitens THOMS (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **8**. 124; C. **98**. II. 136) und K. DIETERICH (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **8**. 171; C. **98**. II. 389). Entgegen den Angaben dieser Forscher liefert die Chlornatriummethode bei genauer Ausführung nach den von den Vff. gegebenen Vorschriften, wie an neuen Beispielen gezeigt wird, gut übereinstimmende u. durchweg höhere Resultate, als nach den Bestimmungen des D. A. B. — Zum Schluſs präzisieren Vff. noch einmal ihre Morphinbestimmungsmethode. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 292—300. 3/6. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst. Rom.) ROTH.

H. M. Gordin und **A. B. Prescott**, *Eine neue Methode, den Morphingehalt des Opiums zu bestimmen.* (Arch. der Pharm. **237**. 380—84. — C. **99**. II. 231.)
V. SODEN.

J. Gadamer, *Zur Gehaltsbestimmung des Senföles und Senfspiritus.* Nach der vom Vf. gegebenen Vorschrift (Arch. der Pharm. **237**. 110; C. **99**. I. 886) kann es vorkommen, daſs der Schwefel-, bezw. Allylsenfölgehalt zu niedrig gefunden wird, weil die angegebene Menge $AgNO_3$ zu gering bemessen ist. Die frühere Bestimmungsmethode wird daher wie folgt abgeändert: 5 ccm Senfspiritus werden mit 50 ccm $^1/_{10}$N.-Silberlsg. und 10 ccm offiz. Salmiakgeist 24 Stdn. unter öfterem Umschütteln stehen gelassen u. dann auf 100 ccm aufgefüllt. 50 ccm des Filtrates sollen nach Zusatz von 6 ccm offiz. HNO_3 u. 1 ccm Ferriammoniumsulfatlsg. nicht mehr als 17,15 ccm und nicht weniger als 16,6 ccm $^1/_{10}$N.-Rhodanammonlsg. verbrauchen. — Ein gut rektifiziertes, zwischen 148—152° sd. Senföl (Anforderung der in Vorbereitung befindlichen vierten Ausgabe des D. A.-B.) giebt nach dieser verbesserten Vorschrift über 30%, mindestens aber 29,7% S. Das gewöhnl. Senföl des Handels zeigt einen etwas geringeren Schwefelgehalt (vgl. GRÜTZNER, Arch. d. Pharm. **237**. 185; C. **99**. I. 1227). (Arch. der Pharm. **237**. 372—78. 25/7. [28/5.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) V. SODEN.

J. Effront, *Über die Bestimmung der Albumosen und Peptone.* Unter Benutzung seiner Erfahrungen über die Löslichkeit von Proteosen und Peptonen in A. (vgl. oben Seite 441) hat der Verfasser das folgende Verfahren zur *Analyse von Rohpeptonen* ausgearbeitet: 50 ccm der 5%ig. Lsg. werden mit $^1/_{10}$ N.-Soda neutralisiert und dann 2 Stdn. sich selbst überlassen; das *Syntonin* scheidet sich ab, wird auf gewogenem Filter gesammelt, mit W. und A. ausgewaschen und bei 100° getrocknet; von dem gefundenen Gewicht ist der Aschengehalt in Abzug zu bringen. Das Filtrat wird mit N.-Salzs. angesäuert und mit 95%ig. A. vermischt u. unter Umschütteln mit N.-Soda gefällt; hierbei scheiden sich die *Albumosen* aus. Das eingedampfte Filtrat liefert die *Peptone* und die Mineralbestandteile. — Die Methode liefert zufriedenstellende Resultate, wie der Vf. beweist, indem er mit ihrer Hilfe den Fortgang der Peptonisation von Blutfibrin verfolgt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 680—83. 20/7.)
STELZNER.

J. Effront, *Über die lösende Kraft des Pepsins.* Das Pepsin besitzt, wie die Amylase, gleichzeitig eine lösende und eine hydratisierende Kraft; seine Verdauungsstärke hängt wesentlich vom Säuregehalt des Mediums, von der Natur der vorhandenen S. und von der mehr oder weniger feinen Verteilung des zu lösenden Eiweiſskörpers ab. Die Ggw. von Salzs. ist wesentlich günstiger, als die von Schwefels., die Dosis optima schwankt (1,5 g im Liter für Fibrin und Eiweiſsemulsion, 3 g für koaguliertes Eiweiſs). — *Methode zur Bestimmung der Wirksamkeit des Pepsins.* Der Vf. bezeichnet mit 100 die lösende Kraft eines Pepsins, welches eine nach einer bestimmten Vorschrift hergestellte Eiweiſsemulsion in 20 Min. völlig klärt. — Die gröſste Wirksamkeit des Pepsins liegt bei 65°, also an der Grenze, oberhalb welcher das Enzym zerstört wird, hängt aber im übrigen stark vom Säuregehalt der Fl. ab. — Der Einfluſs in der Lsg. vorhandener chemischer Substanzen ist sehr verschieden; stark verzögernd wirken die Sulfate, weniger die Chloride und andere Salze; Caffeïn scheint die Peptonisation zu begünstigen, ist aber ohne Einfluſs auf die Lösungsgeschwindigkeit; Antipyrin verlangsamt erst bei Ggw. von 1%, Fetts. und AA. sind ohne Einfluſs, Salicyls. hemmt die Auflösung dagegen sehr merklich (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 683—91. 20/7.) STELZNER.

P. Süss, *Zur Wertbestimmung von Linsen.* Vf. weist nach, daſs kleinkörnige Linsen, entgegengesetzt der landläufigen Ansicht, ebenso ausgiebig sind, als groſskörnige, infolgedessen billiger zu stehen kommen. Die gleiche Menge Körnerinhalt

kostet in kleinen Körnen das Kilo 26,95 Pfennige gegen 37 Pfennige in grofsen Körnern. Zur Bewertung der Linsen erwies sich die Bestimmung des Balggewichtes der lufttrockenen Linsen als besonders brauchbar. 50 g Linsen werden mit 500 ccm W. auf dem Asbestdrahtnetz weich gekocht, in einem Durchschlag durch einen Quirl vollständig zerdrückt, die Pulpe durch einen Wasserstrahl fortgespült und die Bälge bei 105° getrocknet. Hektolitergewicht und Holzfaserbestimmung bieten keine geeignete Handhabe zur Wertbestimmung. (Pharm. Centr.-H. **40**. 437—39. 20/7. Hyg. Inst. der techn. Hochschule. Dresden.) Woy.

G. Giorgis u. **G. Feliciani**, *Beitrag zur technischen Analyse und zum Weichmachen des Kesselspeisewassers*. Zur technischen Härtebestimmung des W. haben Vff. zwei Methoden ausgearbeitet, deren letztere sehr rasch und bequem gute Resultate liefert. 1. $^1/_2$ l W. wird mit Essigs. zur Vertreibung der CO_2 gekocht, dann mit NaOH beinahe neutralisiert und mit gemessener Menge einer titrierten Natriumphosphatlsg. versetzt. Nun neutralisiert man mit Hilfe von Phenolphtaleïn genau mit NaOH und erhält so einen Nd. der neutralen Phosphate des Ca und Mg. Im Filtrat wird die überschüssige Phosphors. mittels Uranlsg. titriert. 2. Das W. wird zur Vertreibung der CO_2 mit HCl gekocht. Dann wird mit NaOH genau neutralisiert, eine gemessene Menge $^1/_{10}$ N.-NaOH zugesetzt und gekocht. So wird die Magnesia gefällt. Nun setzt man eine gleichfalls gemessene Menge $^1/_{10}$ N.-Sodalsg. zu, kocht abermals und fällt so den Kalk. Jetzt erst wird filtriert und im Filtrat das überschüssige Gesamtalkali titrimetrisch bestimmt. — Zum Weichmachen des W. empfiehlt Vf. Zusatz von Ätzkalk und Soda, da in diesem Falle alle Ca- und Mg-Verbb. niedergeschlagen werden und die Verwendung von NaOH ausgeschlossen bleiben kann. Die Mengen der Reagenzien werden nach der Formel von Kalman berechnet. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 152—67. 4/4. [29/12. 1898.] Rom. Chem. Lab. der Scuola per gl'Ingegneri.) Fromm.

U. Antony und **A. Lucchesi**, *Bestimmung des Gesamtschwefels in den fossilen Kohlen*. Vff. vereinfachen die Methode von Eschka dadurch, dafs sie die gepulverten Brennmaterialien mit MnO_2, Kaliumpermanganat und Soda schm., die Schmelze in W. und HNO_3 auflösen, erwärmen, filtrieren u. im Filtrat die H_2SO_4 mit Chlorbarium bestimmen. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 181—83. 4/4. [2/2.] Pisa. Chem. Univ.-Lab.) Fromm.

P. W. Shimer, *Kohlenstoffverbrennung in einem Platintiegel*. Vf. schlägt vor, die Verbrennung des Kohlenstoffs, besonders die des Graphits im Roheisen und Stahl, anstatt im Porzellan- oder Platinrohr, im Platintiegel und anstatt im O-Strom, im Luftstrom vorzunehmen, wobei zugleich der Verbrennungsofen durch eine gewöhnliche, kleine Gebläselampe und einen Bunsenbrenner ersetzt wird. Um den äufseren Rand des Platintiegels (von gewöhnlicher Gröfse) ist ein an den Enden zusammengelöteter Kupferblechstreifen von $^3/_{16}$ Zoll Breite eng anliegend befestigt. Der Hauptteil des App. ist der innen durch W. kühlbare, hohle, aus Kupferblech gefertigte Stopfen des Tiegels, dessen äufserer Umfang etwas kleiner, als der des Tiegels sein mufs, um den Stopfen mit Hilfe eines Gummibandes in dem Tiegel befestigen zu können. Ein Weichwerden oder Verbrennen des Gummibandes wird einerseits durch Kühlen des Stopfens mit W., andererseits durch Umwickeln des oberen Teils des Tiegels mit einem durch W. getränkten Docht verhindert. Aufserdem wird die Ausstrahlung der Hitze nach dem Deckel zu vermieden, indem man den Tiegel bis ungefähr zur Hälfte mit Asbest füllt. Der Stopfen trägt aufser dem Wasserzu- und Abflufsrohr 2 durch ihn hindurchgehende Röhren für den Ein- und Austritt der Luft. Der Tiegel hängt in der kreisförmigen Öffnung einer Asbestscheibe und ist von einem ringförmigen Bassin umgeben, das das Kühlw. des Stopfens aufnimmt und zugleich den Docht speist.

Die Luft wird durch den App. gedrückt, nicht gesaugt, und passiert, bevor sie in den Tiegel eintritt, einen mit Kalilauge gefüllten Kugelapp. und darauf ein leeres Gefäfs. Den Tiegel verlassend, tritt die Luft in eine 10—12 Zoll lange Messingröhre von geringem Durchmesser ein, die in der Mitte mit CuO gefüllt und dort in einer Ausdehnung von $1^1/_2$—2 Zoll durch einen einfachen Bunsenbrenner erhitzt wird, während die beiden Enden der Messingröhre durch einen mit W. getränkten Docht kühl gehalten werden. Auf die Messingröhre folgt eine mit Glasperlen gefüllte und von aufsen wiederum durch einen nassen Docht gekühlte Röhre; die Glasperlen sind mit W. angefeuchtet, um ev. mitgeführten HCl zu absorbieren. Von hier aus gelangt der Luftstrom in eine lange $CaCl_2$-Röhre und schliefslich in den Kalikugelapp. — Um nach dieser Methode eine Kohlenstoffbestimmung auszuführen, bringt man in den Tiegel zuerst ein rundes Stück Platinfolie, dann den auf einer dünnen Asbestschicht gesammelten Kohlenstoff (die Kohlenstoffseite nach unten), füllt dann den Tiegel bis etwa zur Hälfte mit ausgeglühtem Asbest, schliefst ihn, kühlt den Stopfen und erhitzt die Messing-Kupferoxydröhre zur Rotglut. Man läfst jetzt Luft in den Tiegel eintreten und erhitzt den Boden desselben bis zu etwa $^1/_2$ Zoll Höhe mit einer kleinen Gebläseflamme zur hellen Rotglut. Die Verbrennung ist in höchstens 25 Minuten beendigt. — Der App. kann auch mit einigen selbstverständlichen Änderungen zur Bestimmung von CO_2 und W. in Erzen und Gesteinen dienen. Soll das W. bestimmt werden, so ist der Stopfen mit h. W. zu speisen. Der Tiegel ist jedoch nicht für Kohlenstoffbestimmungen solcher organischer Körper brauchbar, die bei der Zers. kondensierbare Prodd. liefern. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 557—68. Juli. Chem. Lab. d. Lafayette Coll.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

H. Goldschmidt, *Verfahren zur Erzeugung hoher Temperaturen.* Das vom Vf. früher (Z. f. Elektrochemie **4**. 494; C. **98**. II. 84) beschriebene Verf., welches auf der unter starker Wärmeentw. erfolgenden Reduktion von Metalloxyden durch Al beruht, hat inzwischen praktische Anwendung gefunden. Es wird benutzt zur Darst. kohlefreier Metalle, namentlich von Chrom für Chromstahl, von Mangan für Manganbronzen etc. Vanadinoxyd wird durch Aluminium nicht zu metallischem Vanadin, sondern zu Vanadiumoxydul, V_2O, reduziert. Dagegen entsteht aus Niobs. reines Niob. Als Nebenprod. wird bei der Verbrennung des Aluminiums künstlicher Korund erhalten, welches als äufserst hartes Schleifmaterial den natürlichen Smirgel übertrifft. Bringt man ein Gemisch von Aluminium mit Eisenoxyd zur Rk., so erreicht man sehr hohe Temperaturen, die sich lokal scharf abgrenzen lassen. Man kann hierdurch Formveränderungen an fertigen Arbeitsstücken, lokale Härtungen von Stahl, Lötungen und Schweifsungen bequem ausführen, ohne dafs das ganze Stück erhitzt zu werden braucht, ohne dafs also Formveränderungen eintreten. Insbesondere kann man die Schweifsung von Strafsenbahnschienen auf diesem Wege sehr bequem ausführen. Bei Martinstahl wird nur die Dehnung an der geschweifsten Stelle verringert, die Festigkeit wird sogar noch gesteigert. Man kann auch mit Hilfe des Verf. in Zahnrädern ausgebrochene Zähne wieder ersetzen. (Z. f. Elektrochemie **6**. 53—57. VI. Hauptversammlung Göttingen. 20/7.) BODLÄNDER.

K. Andrlik, *XXX. Kleinere Mitteilungen. a. Über die Löslichkeit des Eisenoxyds, der Thonerde und der Kieselsäure bei der Einwirkung von Zuckerlösungen auf den gewöhnlichen, unreinen Ätzkalk.* Vf. hat eine $10^0/_0$ige Raffinadelsg. auf 75° C. erwärmt, $2,5^0/_0$ pulverisierten, ungelöschten, aus böhmischen Zuckerfabriken bezoge-

nen Kalk zugesetzt und bei 75° mit CO_2 saturiert. Es zeigte sich, dafs die Oxyde von Si, Fe, Al in Lsg. gehen, und zwar 0,0008—0,0032% SiO_2, und bis 0,012% Al_2O_3 und Fe_2O_3. Bei 24-stündiger Einw. kalter Zuckerlsg. gehen erheblich gröfsere Mengen der Oxyde in Lsg., von denen dann bei der Saturation ein vermehrter Teil gel. bleibt. Beim Verdampfen der Zuckersäfte in der Fabrik wird ein Teil der so aufgenommenen Oxyde wieder ausgeschieden und bildet dann äufserst harte, schwer zu entfernende Ablagerungen an den Heizflächen der Verdampfapp., die der Einw. von S.- und Sodalsgg. widerstehen. Der silikathaltige Schlamm in den Dicksaftfiltern, der die Filtration sehr behindert, enthält zuweilen gröfsere Mengen Aluminiumsilikat gleichen Ursprungs. — *b. Über die Löslichkeit der im gebrannten Kalke enthaltenen Kalksilikate in Zuckerlösungen.* Zur Bestimmung des freien CaO im Saturationsschlamm wird der Schlamm bekanntlich mit einer Zuckerlsg. ausgelaugt und dann titriert. Vf. zeigt, dafs diese Methode mit steigender Menge der angewandten Zuckerlsg. erhöhte Prozentwerte für CaO giebt. Bei Anwendung eines unreinen Kalksteines gehen aus dem Schlamm der ersten Saturation durch Zuckerlsg. stark basische Kalksilikate in Lsg. Synthetisch hergestellte Kalkaluminium- und Kalksilikate bewiesen diese Löslichkeit in Zuckerlsgg. — *c. Furfurol aus der Rübe und Melasse.* Aus Melasse erhaltenes Furfurolphloroglucid stimmt in seinen äufseren Merkmalen, namentlich der Farbe, nicht mit reinem Furfurolphloroglucid überein. Bei einem grofsen Versuch wurde von dem mehrfach gereinigten Dest. in dem von 162—168° übergehenden Teile vermittels der kolorimetrischen Methode etwa 7% einer Substanz gefunden, die *Methylfurfurol* zu sein scheint und auf das Vorhandensein von Methylpentosanen in der Melasse schliefsen läfst. — *d. Analyse einiger alten Sirupe.* In einer Sammlung von Zuckerfabrikationsprodd., welche dem Prager Museum der Zuckerindustrie überwiesen worden war, waren einige Sirupe mehr als 30 Jahre alt. Sie erwiesen sich vollständig invertiert, und d-Glykose war auskrystallisiert. — *e. Einige Ablagerungen aus Zuckerfabriken.* In 100 Tln. der Trockensubstanz von Ablagerungen an den Heizröhren der Verdampfkörper wurden gefunden:

	I. Prozente	II. Prozente	III. Prozente	IV. Prozente
SiO_2 und Unl.	5,72	33,85	41,54	2,27
CuO	2,00	Spuren	0,57	0,45
ZnO	0,83	Spuren	0,20	0,10
Fe_2O_3 und Al_2O_3	1,79	17,27	15,22	1,59
CaO	27,48	15,42	2,77	15,94
MgO	15,13	12,63	5,06	0,83
CO_2	27,04	1,51	3,38	3,73
SO_3	1,25	0,48	3,08	1,60
P_2O_5	1,89	1,21	Spuren	Spuren
Fett	0,35	2,78	1,00	21,01
Stickstoff	0,09	0,51	0,40	23,83
Nicht best., meist organ.	15,43	14,34	26,78	28,67

I. war leicht zerreiblich, II. u. III. bildeten feste, harte Krusten, deren Kiesels., Eisen- und Aluminiumoxyd aus dem Kalkstein herrühren. IV. war sehr leicht, porös leicht zerreiblich, nicht schmierig, reich an Fett u. Kalkseifen höherer Fettss. Die Ablagerung hatte sich im I. Körper beim Verdampfen von Osmosew. gebildet. Ablagerungen enthielten Oxals. und organ. Farbstoffe.

Ablagerungen aus Dampfkesseln zeigten in der Trockensubstanz 0,42% SiO_2, 27,01% FeO, 63,36% Fe_2O_3, 0,33% CaO, 0,13% MgO, 5,57% Humuskörper, nicht bestimmt 3,15%. Die Ablagerung, ein lockeres, schwarzes Pulver, hatte sich

in einem Kessel gebildet, in den Saft hineingekommen war. Eine andere bestand aus 4,76% SiO_2, 3,37% CuO, 2,69% ZnO, 9,12% Fe_2O_3, 0,91% CaO, 3,96% MgO, 67,65% Fett, 7,54% nicht bestimmt. Diese schwarze, schmierige M. bestand zum größeren Teil aus Fett, das durch den Retourdampf aus den Maschinendampfcylindern mitgerissen worden war, wie durch Vergleich des Ätherextraktes und des als Schmiermittel verwendeten Valvoline festgestellt wurde. Ein Schlamm aus einem Dicksaftfilter bestand aus 16,77% SiO_2, 10,59% Al_2O_3, 0,30% Fe_2O_3, 0,42% CaO, 0,09% CO_2, 0,13% SO_3, 0,60% Fett, 57,27% Zucker, 13,83% nicht bestimmt. Kiesels. u. Thonerde stammen aus dem verwendeten Kalkstein. (Ztschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **23**. 551—59. 19/7. Versuchsstat. f. Zucker.-Ind. in Prag.) Woy.

Giovanni Craveri, *Ersetzung des Phosphors in der Fabrikation der Zündhölzer mittels Persulfocyansäure.* Vf. bespricht zunächst die Gefahren, welche die Phosphorzündhölzer in der Fabrikation und im Gebrauch hervorrufen können, beschreibt dann die verschiedenen Verss., die gemacht wurden, den P zu ersetzen, und weist darauf hin, dafs es ihm durch Anwendung von Persulfocyans., $H_2C_2N_2S_3$, gelungen ist, das Problem der Darst. eines giftfreien, explosionssicheren, überall entzündlichen, hellbrennenden und billigen Zündhölzchens zu lösen. Persulfocyans. läfst sich leicht aus verschiedenen Fabrikationsrückständen gewinnen, so aus der zur Leuchtgasreinigung benutzten Laming'schen M., aus dem Gasammoniakw., bei den Leblanc'schen Sodafabriken etc., und stellt sich schon jetzt ihr Preis ca. 70—75% niedriger als der des P. (Boll. Chim. Farm. **38**. 137—41. 341—45 u. 475—80. Juli. [1/7. 1898.] Buenos Aires.) Roth.

U. Alvisi, *Experimentaluntersuchungen über neue explosive und detonierende Materialien.* Vorläufige Mitteilung. Vf. beschäftigt sich mit dem Gebrauch des *Ammoniumperchlorats* als Bestandteil von Sprengstoffen, erörtert die Prioritätsfrage, untersucht Gemische von Perchlorat mit Kohle, Perchlorat, Schwefel und Kohle in bezug auf ihre Sprengstoffwirkungen und Propulsivwirkungen und kommt zu der Ansicht, dafs solche Gemische sowohl für gewisse ballistische, wie für gewisse technische Zwecke zu empfehlen seien. Die Gemische von Perchlorat, Kohle u. Schwefel sollen unter dem Namen Manlianite in den Handel kommen. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 121—43. 4/4. [30/1.] Rom. Chem. Lab. der Scuola d'Applicazione degli Ingegneri.) Fromm.

Sonntag, *Ergebnisse der Weinstatistik für 1897.* Vf. publiziert die Ergebnisse der Weinstatistik pro 1897 in ähnlicher Weise, wie dies für andere Jahre geschah. Aufserdem ist eine Tabelle vorhanden, welche für die Jahre 1892—97 die Abweichungen von den in der Bekanntmachung des Bundesrats vom 29/4. 1892 festgesetzten Mindestwerten angiebt. — Im Jahre 1897 sind die genannten Mindestwerte für den Gesamtgehalt an Extraktstoffen, für den nach Abzug der nicht flüchtigen SS. verbleibenden Extraktgehalt u. für den nach Abzug der freien SS. verbleibenden Extraktgehalt nicht unterschritten worden. Der Gehalt an Mineralbestandteilen lag bei sieben Weinen unter 0,14 g in 100 ccm. Den geringsten Gehalt an Extrakt mit 1,754 g im Liter zeigte ein Elsässer Wein, die geringste Menge Extraktrest nach Abzug der nicht flüchtigen Säuren ein Wein aus Unterfranken mit 1,202 g in 100 ccm. Den geringsten Gehalt an freier S. beobachtete man am Rheinhessischen Wein. Das Verhältnis Glycerin zu A. schwankte zwischen 5,88 : 100 bei einem Weine aus derselben Lage mit 0,48 Glycerin in 100 ccm Wein, bis 15,7 : 100 bei einem Markobrunner mit 1,559 Glycerin in 100 ccm Wein. Das Verhältnis Glycerin : A. unterschritt in sechs Fällen die Zahl 7 : 100. (Arbb. Kais. Ges.-A. **15**. 212 bis 221.) Proskauer.

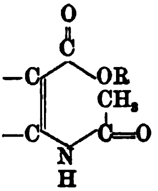
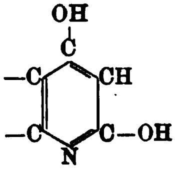
Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Organische Verbindungen, verschiedene. **Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Laktyl-p-amidophenoxylacetamid.* In der Patentschrift 102315 wird ein Verfahren beschrieben, durch Einwirkung von Chloracetamid auf Salze des Acet-p-amidophenols zum Acet-p-amidophenoxylacetamid zu gelangen. Es wurde nun gefunden, daſs auch andere Acidylderivate des p-Amidophenols in gleicher Weise mit Chloracetamid reagieren. Ein durch seine Leichtlöslichkeit in W. sich auszeichnendes Prod. erhält man durch Verwendung von Laktyl-p-amidophenol an Stelle des Acet-p-amidophenols in dem durch das Patent 102315 geschützten Verf. Man l. Laktyl-p-amidophenol in der entsprechenden Menge Kalilauge und A. und erhitzt mit dem Chloracetamid 6 bis 8 Stunden am Rückfluſskühler. Das *Laktyl-p-amidophenoxylacetamid*, farblose Nadeln, F. 175—177°, l. bei 25° in 83,5 Tln. W., ll. in A.; es soll in der Medizin verwendet werden. (Patentbl. **20**. 410. DRP. 102892. 17/2. 98. — Zus.-Pat. zu 102315. 9/2. 98.; vgl. C. **99**. I. 1262.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Acidylphenylglycin-o-carbonsäure.* Das Verf., Acidylphenylglycin-o-carbons. herzustellen, beruht auf der Oxydation der Acidyl- (Acetyl- u. Benzoyl-)Verbb. des Tolylglycins. Beispielsweise werden 20,7 kg Acet-o-tolylglycin in 200 l W. suspendiert und bei einer Temperatur von ca. 80° nach und nach 40 kg Kaliumpermanganat zugesetzt. Die erhaltene *Acetylphenylglycin-o-carbonsäure* krystallisiert in glänzenden, farblosen Krystallen, F. 210—212°. — *Benzoylglycin-o-carbonsäure,* F. 197°. — Durch Behandeln mit Alkalien oder SS. lassen sich die Acidylverbb. leicht in die *Phenylglycin-o-carbonsäure* überführen. (Patentbl. **20**. 410. DRP. 102893. 17/2. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des α-γ-Dioxypyridins.* Substanzen, welche den Komplex I enthalten, gehen unter dem Einfluſs von Natrium oder Natriumalkoholat in Derivate des α-γ-Dioxypyridins (II.) über:

I.  II. 

Erhitzt man beispielsweise Acetanthranilsäureester in Toluol gelöst mit fein verteiltem Natrium, so entsteht ein weiſser pulveriger Körper, der bei der weiteren Verarbeitung *γ-Oxycarbostyril* liefert (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2151; **16**. 2216.) — Aus Acetamidoisophtalsäureester erhält man den dem γ-Oxycarbostyril ähnlichen *γ-Oxycarbostyrilcarbonsäureester* vom F. 300° (unscharf); unl. in W., l. in Sodalsg. u. konz. Salzs.; die Nitrosoverb. zersetzt sich gegen 250°. (Der *Acetamidoisophtalsäurediäthylester* ist erhältlich durch Acetylierung des Amidoisophtalsäurediäthylesters; farblose Nädelchen aus A., F. 108°.) — Aus Acetamidocrotonsäureester entsteht α-γ-Dioxypikolin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 768). — Da die nach vorliegendem Verf. darstellbaren Verbb. leicht in Isatin u. Homologe desselben übergeführt werden können, sind sie von Wichtigkeit für die Synthese von Indigofarbstoffen. (Patentbl. **20**. 411. DRP. 102894. 29/7. 98.)

Sprengstoffe. **Julius Lütje**, Altona, *Verfahren zum Schleudern von Explosivstoffen.* Der auſserhalb des Geschützrohres befindliche, durch einen Draht oder dgl. mit dem Geschoſs oder einer auf der Rohrmündung sitzenden Kappe verbundene Sprengstoffbehälter wird beim Abfeuern des Geschützes vom Geschoſs mitgerissen. (Patentbl. **20**. 425. DRP. 102518. 19/2. 98.)

Explosivstoff-Werke Spiralit, G. m. b. H., Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Pulverladungen für Patronen.* Um aus Pulvern, welche in Bogen- oder Plattenform erzeugt werden, z. B. aus nitriertem Papier, Ladungen herzustellen, die von gleicher Beschaffenheit sind und daher eine Schwankung der Schufsresultate ausschliefsen, wird die Ladung für jede Patrone aus einem Stofs von über einander geschichteten Bogen oder Platten herausgestanzt. (Patentbl. **20**. 404. DRP. 102743. 29/3. 98.)

Photographie. **J. Hauff**, Feuerbach b. Stuttgart, *Verwendung der Dialkylglycine des p-Phenylendiamins und seiner Homologen als photographische Entwickler.* Die Dialkylglycine des p-Phenylendiamins, p-Toluylendiamins, p-Xylylendiamins, α-β-Naphtylendiamins, α-α-Naphtylendiamins werden zur Entwickelung des photographischen Bildes benutzt. (Patentbl. **20**. 401. DRP. 102755. 9/5. 96.)

Verfahren u. Apparate, nicht gen. **Gustav Kost u. Carl Geifsler**, Stafsfurt. *Mischvorrichtung.* (Patentbl. **20**. 492. DRP. 102446. 19/11. 97.)

Wilhelm Borchers, Aachen, *Verfahren zum Erhitzen von Substanzen.* Das Verf. zum gleichmäfsigen Erhitzen schwer umsetzbarer und schwer schmelzbarer Substanzen besteht darin, dafs die zu erhitzenden Substanzen mit gewöhnlichen Brennstoffen und einer zur Verbrennung der letzteren erforderlichen Menge flüssiger Luft oder flüssigen Sauerstoffs gemischt werden, worauf, zweckmäfsig in geschlossenen, mit Druckreguliervorrichtungen versehenen Gefäfsen, die Entzündung der Brennstoffe bewirkt wird. Man setzt z. B. einem für die Calciumcarbiderzeugung hergestellten Gemisch von Kalk u. Kohle die zur Erzeugung der Bildungs- und Schmelztemperatur der Umsetzungsprodd. erforderliche Menge eines geeigneten Brennstoffs (Holzkohle, Koks u. dgl.) möglichst gleichmäfsig zu. Die Mischung bringt man in einen Tiegel, eine Muffel oder ein anderes geeignetes Gefäfs. Endweder vor oder nach der Beschickung des Schmelzgefäfses wird der Masse eine zur Verbrennung des Brennstoffs ausreichende Menge flüssiger Luft oder flüssigen Sauerstoffs derart beigemengt, dafs die Beschickung davon gleichmäfsig durchdrungen ist. Nun erfolgt die Zündung der Masse durch Knallquecksilber, Magnesiumband, elektrische Funken oder dgl. (Patentbl. **20**. 464. DRP. 103148. 11/8. 98.)

Desinfektion. **William Alfred La Faye**, City and County of New-Haven, Connecticut, V. S. A., *Desinfektionsapparat.* (Patentbl. **20**. 498. DRP. 102404. 1/2. 98.)

Eugène Fournier, Paris, *Aldehydlampe mit regelbarer Gasentwickelung.* Die Regelung der Gasentwickelung bei Formaldehydlampen wird dadurch ermöglicht, dafs das Platinnetz über der Mündung des Brenners einstellbar angebracht ist, wodurch der Grad des Glühens des Netzes verändert werden kann. (Patentbl. **20**. 488. DRP. 103308. 30/3. 97.)

Filter. **Ludwig Diehl**, Zweibrücken, *Apparat zum Filtrieren mit von unten nach oben bewegtem Druckkolben.* (Patentbl. **20**. 480. DRP. 102956. 28/10. 97.)

Trockenvorrichtungen. **Maschinenfabrik Buckau**, Aktiengesellschaft, Magdeburg, *Einrichtung zur Beschickung von Trockenapparaten.* (Patentbl. **20**. 461. DRP. 102067. 22/3. 98.)

Henry Simon, Manchester, *Senkrecht stehende Zentrifugaltrockenvorrichtung, insbesondere für Getreide.* (Patentbl. **20**. 461. DRP. 102153. 7/7. 98.)

The Nitrogen Processing Company, New-Jersey, V. S. A., *Trockenvorrichtung.* Die Trockenvorrichtung dient zum Trocknen und Pulverisieren von Düngemitteln und anderen Stoffen. (Patentbl. **20**. 497. DRP. 102230. 4/5. 98.)

Herbert Healey Wing, Buffalo, Staat New-York, V. S. A., *Rotierende Trockentrommel.* (Patentbl. **20**. 497. DRP. 102355. 17/6. 97.)

Wilhelm Fischer, Karstädt i. Mark, *Trockenvorrichtung, insbesondere für Stärke, mit das Trockengut über geheizte Walzen führenden endlosen Tüchern.* (Patentbl. **20**. 497. DRP. 102669. 10/4. 98.)

Kälteerzeugung. **Franz Mattick**, Pulsnitz i. S., *Gegenstrom-Vorwärmer oder Kühlapparat.* (Patentbl. **20.** 464. DRP. 102853. 13/10. 97.)

Paul Dames, Berlin, *Kühlkörper.* Innerhalb eines aus beliebigem Stoff hergestellten Kühlkörpers wird eine in denselben dicht eingeschlossene Flüssigkeit zum Gefrieren gebracht, und dieser Kühlkörper wird in, an oder um den zu kühlenden Stoff gelegt, so daſs das Gefrorene weder mit der Luft, noch mit dem zu kühlenden Stoff in Berührung kommt. Die gebrauchten Gefäſse sind zu wiederholter Benutzung tauglich. (Patentbl. **20.** 448. DRP. 103040. 28/12. 97.)

Elektrochemie. **The Porous Accumulator Company Limited**, London, *Verfahren zur Herstellung von Sammelelektroden.* Ein von einem Metallrohr auf der Drehbank abgedrehter Span wird spiralförmig auf einen Stab gewickelt, worauf mehrere solcher Stäbe in einem Rahmen befestigt werden. Um einen genügenden Abstand der einzelnen Windungen voneinander zu sichern, kann der Span gekräuselt werden. Dies geschieht dadurch, daſs beim Abdrehen des Spanes die Umlaufsgeschwindigkeit des Metallrohres gröſser als die Umlaufsgeschwindigkeit der den Span aufwickelnden Spindel ist, wodurch eine Stauchung des Spanes eintritt. (Patentbl. **20.** 430. DRP. 102637. 8/7. 98.)

Gewerkschaft Deutscher Kaiser, Bruckhausen a. Rh., *Verfahren zur Beseitigung von Ofenansätzen und dgl. bei Hoch-, Cupol- und anderen metallurgischen Öfen.* Der schwer schmelzbare Ansatz wird durch die Wärme eines zwischen dem Ansatz und einer Kohleelektrode erzeugten elektrischen Lichtbogens geschmolzen. (Patentbl. **20.** 429. DRP. 102529. 20/7. 98.)

Heinrich von der Linde, Crefeld, *Verfahren zur Entfernung der Plattierungen von Eisengegenständen.* Zur Entfernung von Nickel-, Kupfer- oder Nickelkupferplattierungen von Eisengegenständen werden letztere als Anoden in ein Bad von Ammoniumcarbonat eingehängt und der Wirkung des elektrischen Stromes unterworfen, durch den das Kupfer, bezw. Nickel gelöst wird, während das Eisen selbst unangegriffen bleibt. (Patentbl. **20.** 434. DRP. 102646. 12/3. 98.)

G. Weil & Alfred Levy, Paris, *Herstellung galvanischer Metallüberzüge auf Aluminium.* Die in der Galvanostegie üblichen galvanischen Bäder erhalten einen Zusatz von Dioxybenzolverbindungen, insbesondere von Brenzcatechin und Hydrochinon. Dadurch, daſs diese organischen Reduktionsmittel auf das zu plattierende Aluminium selbst einwirken, wird ein fester galvanischer Metallniederschlag auf demselben erzeugt. (Patentbl. **20.** 437. DRP. 102965. 21/4. 98.)

Herman Lewis Hartenstein, Bellaire, Grafschaft Belmont, Staat Ohio, V. S. A., *Verf. u. App. zur Herst. von Calciumcarbid.* Man stellt Calciumcarbid her, indem man in erhitzten Kalk kohlenstoffhaltiges Material, z. B. mittels Preſsgas, einpreſst, wobei diese Masse der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt ist. Der zur Durchführung dieses Verf. erforderliche App. besteht aus einer zum Calcinieren des Kalksteines dienenden Kammer, unter welcher eine zeitweilig abschlieſsbare, event. auswechselbare Schmelzkammer mit Elektroden in den Wänden und Zuleitungsröhren für das unter Druck eingeführte kohlenstoffhaltige Material angeordnet ist. (Patentbl. **20.** 428. DRP. 102820. 30/11. 97.)

Oscar Behrend, *Akkumulator mit Glaspulverfüllung in den Elektrodenzwischenräumen.* Der Zwischenraum zwischen den Elektroden ist mit Gaspulver ausgefüllt, dessen Korngröſse in Vergleich zu dem bisher zu gleichem Zweck benutzten Glaspulver derartig gewählt ist, daſs es einerseits mit der Flüssigkeit keinen Schlamm bildet, andererseits aber im Stande ist, bei einem etwaigen, nach dem Laden des Sammlers stattfindenden Abgieſsen der Flüssigkeiten von dieser so viel zurückzuhalten, daſs der Sammler in seinem Betriebe keine Störung erleidet. (Patentbl. **20.** 449. DRP. 103044. 5/3. 97.)

Ferdinand Faber, Elberfeld, *Quecksilberkontakte für schnelle Auſserbetriebsetzung einzelner Zellen von elektrischen Sammlerbatterien.* Die Ableitungsdrähte tauchen in Quecksilber enthaltende Gefäſse, welche mittels Führungsstücken in Führungen gleiten und, von winkelhebelartigen Stützen in ihren Endstellungen gehalten, ein schnelles Unterbrechen der Stromzuleitung gestatten. (Patentbl. **20.** 465. DRP. 103045. 23/6. 98.)

Schluſs der Redaktion: den 7. Aug. 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 9. 30. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. A. Lehfeldt, *Bemerkung über den Dampfdruck von Lösungen flüchtiger Substanzen.* Es läßt sich der Satz ableiten: Wenn eine flüchtige Substanz in einer Fl. aufgelöst wird, so ändert sich der Dampfdruck der Fl. im Verhältnis des Molenbruchs des Lösungsmittels in der Fl. zu dem betreffenden Molenbruch im Dampf. Dieser Satz wurde experimentell bestätigt an Lsgg. von Tetrachlorkohlenstoff in Bzl. und Toluol, sowie von Bzl. und Toluol in Tetrachlorkohlenstoff. Dagegen gilt er nicht für konzentrierte Lsgg. von A. in Bzl. und Toluol, bezw. umgekehrt, weil alkoholische Lsgg. Maxima des Dampfdrucks zeigen. (Z. physik. Ch. **29**. 498—500. 28/7.) Bodl.

C. Schall, *Über die Reibung von Lösungen einiger Ester in unterkühltem Thymol.* In der früheren Arbeit (Z. physik. Ch. **23**. 329; C. **97**. II. 250) war an Lsgg. in Glycerin die Geltung des Jäger'schen Gesetzes geprüft worden. Nach diesem ist die Temperaturerhöhung, welche nötig ist, um in einer zähen Fl. dieselbe Änderung der Zähigkeit zu bewirken, wie die Auflösung einer gewissen Menge eines fremden Stoffes gleich der durch dieselbe Menge hervorgerufenen Gefrierpunktserniedrigung. Es läßt sich also aus der Änderung der Zähigkeit mit der Temperatur und bei Auflösung eines fremden Stoffes die Molekulardepression des Lösungsmittels berechnen. Die Versuche wurden an Lsgg. von Amylpropionat, Äthylvalerat und Äthylacetat in Thymol ausgeführt. Sie ergaben innerhalb ziemlich weiter Konzentrationsgrenzen eine ziemlich befriedigende Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie von Jäger. (Z. physik. Ch. **29**. 423—28. 28/7. Zürich. Physik. chem. Lab.) Bodländer.

E. Cohen, *Über elektrische Reaktionsgeschwindigkeit.* Die elektromotorische Kraft des Umwandlungselementes Zink | $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ | $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ | Zink ergiebt sich aus den Messungen von Jäger. Sie ist bei —5° 16,2 Millivolt, bei 39°, dem Umwandlungspunkt, Null. Der Vf. bestimmte die Leitfähigkeiten der mit dem Heptahydrat und der mit dem Hexahydrat gesättigten Lsgg. zwischen — 5 und + 39°. Aus elektromotorischer Kraft und Widerstand ergiebt sich die Stromstärke, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit in dem Umwandlungselement. Diese steigt von 39°, wo sie Null ist, bei abnehmender Temperatur bis zu 9° und fällt wieder bei weiterer Abkühlung. Die Kurve hat also dieselbe Beschaffenheit wie die Kurven, welche den Verlauf der Krystallisationsgeschwindigkeit vieler Körper unterhalb des F. angeben. (Z. f. Elektrochemie **6**. 85—87. 27/7. VI. Hauptversammlung Göttingen. [27/5.*].) Bodländer.

Kauffmann, *Über das Verhalten von Dämpfen gegen Teslaschwingungen.* Es werden die Versuche vorgeführt und die Beziehungen erörtert, über die früher (Z. physik. Ch. **26**. 719. **27**. 519. **28**. 688; C. **98**. II. 617. 1158. **99**. I. 1145) berichtet worden ist. (Z. f. Elektrochemie **6**. 87—92. 27/7. VI. Hauptversammlung Göttingen. [27/5.*].) Bodländer.

F. Kohlrausch und **M. E. Maltby,** *Das elektrische Leitvermögen von Alkalichloriden und -nitraten.* Die Vff. haben zum Zwecke der Prüfung theoretischer Anschauungen über die Beziehung zwischen Leitvermögen und Ionenbeweglichkeit die Leitfähigkeit dieser Salze bei großen Verdünnungen bestimmt unter Verwendung

grofser Sorgfalt auf die Ausschaltung von Fehlern, welche die elektrischen Methoden, chemische und Temperatureinflüsse mit sich bringen. Die folgenden Angaben beziehen sich auf 18° und sind die Mittelwerte von Λ aus mehreren Beobachtungen, die durchschnittlich nur bis um $^1/_{4000}$ abweichen:

m	*v*	KCl	NaCl	LiCl	KNO_3	$NaNO_3$	$LiNO_3$
0,0001	10000	129,05	108,06	98,06	125,49	104,53	94,38
0,0002	5000	128,76	107,80	97,78	125,18	104,18	94,07
0,0005	2000	128,09	107,18	97,13	124,44	103,53	93,45
0,001	1000	127,33	106,48	96,45	123,64	102,85	92,80
0,002	500	126,29	105,55	95,55	122,59	101,88	91,91
0,005	200	124,40	103,79	93,86	120,47	100,07	90,27
0,01	100	122,42	101,95	92,08	118,20	98,16	88,55
0,02	50	120,00	99,66	89,88	115,27	95,70	86,38
0,05	20	115,94	95,86	86,22	110,09	91,60	82,86
0,10	10	112,00	92,01	82,35	104,77	87,24	79,24
0,20	5	107,96	87,73	77,93	98,74	82,28	75,06
0,50	2	102,40	80,93	70,65	89,23	74,05	68,03
1	1	98,28	74,34	63,30	80,47	65,86	60,80

Die Prüfung des Materials auf den additiven Charakter der Ionenbeweglichkeiten ergiebt, dafs für Lsgg. bis zu einigen Tausendsteln normaler Konzentration jedes Ion eine spezifische mit der Konzentration veränderliche Beweglichkeit hat. Bis zu $^1/_{10}$-normalen Lsgg. betragen die Abweichungen $\pm 1\,^0/_0$. — Die Abhängigkeit von der Verdünnung ist für die einzelnen Ionen verschieden; nur allgemein trifft zu, dafs Ionen mit gröfserer Beweglichkeit auch eine stärkere Abnahme zeigen. So ändert sich z. B. innerhalb derselben Grenzen das Leitvermögen der Nitrate und Chloride der Alkalien so, dafs beim K das des Nitrats, beim Na schon weniger und beim Li das des Chlorids stärker abnimmt. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1899**. 665—71. 4/8.) Böttger.

L. Holborn und **A. Day**, *Über die Thermoelektrizität einiger Metalle.* Die Mitteilung enthält Ergebnisse über die Unters. der Abhängigkeit der Spannung von Thermoelementen aus zwei Metallen, resp. Legierungen von der Temperatur. Die Vff. konnten das Avenarius'sche Gesetz bestätigen, dafs im Gebiete von 0 bis 1000, resp. 1300° die Beziehung durch die Gleichung einer Parabel ausgedrückt wird. Der Unterschied zwischen der beobachteten u. der berechneten Temperatur beträgt meist weniger als 1°. Gröfsere Abweichungen zeigen Kombinationen aus Pt mit Pd und Pt-Pd-Legierungen mit Pt. Es gilt dann eine Gleichung für Temperaturen unter 400° und die andere oberhalb 600°. Von den Angaben über die Beobachtungen bei tiefen Temperaturen (—80 und —185°) ist hervorzuheben, dafs viele Elemente bei etwa —100° einen Umkehrpunkt zeigen. Die Formeln zur Berechnung der Spannung gelten dann nicht mehr, ausgenommen die für das Pt-Pd-Element. Die Temperaturen sind auf ein mit einem Luftthermometer verglichenes Platin-Platinrhodiumelement bezogen. Die Vff. heben hervor, dafs besonders beim Gold die Bestimmung des elektrischen Widerstandes ein sehr scharfes Mittel zur Prüfung auf seine Reinheit ist. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1899**. 691—95. 4/8.) Böttger.

Oscar Knoblauch, *Über die Zerstreuung elektrostatischer Ladungen durch Belichtung.* Es ist von Elster und Geitel gezeigt worden, dafs zahlreiche Substanzen im Licht negative Ladung zerstreuen. Der Vf. prüfte, ob ein Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Lichtempfindlichkeit bestehe. Es zeigte sich, dafs vielfach die Lichtempfindlichkeit mit dem lichtelektrischen Zerstreuungsvermögen parallel geht,

ohne dafs aber dies Verhalten ausnahmslos eintritt. Es scheint, dafs das Zerstreuungsvermögen dann eintritt, wenn bei der Belichtung eine Oxydation erfolgt. Die Erhöhung der Oxydationsfähigkeit, welche der Sauerstoff durch die Belichtung erfährt, kann er nur in Ggw. eines oxydierbaren Körpers betätigen. Wenn die Oxydation bei der Belichtung eintritt, müssen negativ geladene freie Sauerstoffionen gebildet werden, die von der Kathode abgestofsen werden und dadurch die Zerstreuung herbeiführen. Der Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und Zerstreuungsvermögen ergiebt sich unter anderem daraus, dafs solche Substanzen, die sich im Licht lebhaft oxydieren, besonderes Zerstreuungsvermögen besitzen, z. B. Bleisulfid, Arsentrisulfid und Antimontrisulfid, dafs dagegen die Sulfate, die sich nicht höher oxydieren können, kein Zerstreuungsvermögen besitzen. Wenn sich lichtempfindliche Stoffe im Licht nicht oxydieren, sondern andere Veränderungen erleiden, was z. B. beim Chininsulfat, HgO und Hg_2O der Fall ist, so zeigen sie auch kein Zerstreuungsvermögen. Nicht in allen Fällen ist Oxydationsfähigkeit im Licht mit Zerstreuungsvermögen verbunden, z. B. nicht bei Terpentinöl und Leinöl. Das liegt vielleicht daran, dafs die in der Zeiteinheit zerstreute Elektrizitätsmenge zu klein ist, oder dafs die Oberflächenschicht schon völlig oxydiert ist, ehe das Zerstreuungsvermögen geprüft werden kann. Es wird durch diese Anschauung auch das HALLWACHS-Phänomen erklärt, dafs sich z. B. Zink im Lichte positiv ladet. Das belichtete, sich oxydierende Zink stellt eine Sauerstoffelektrode dar, von der negativ geladene Sauerstoffatome in die Luft entweichen, während der Körper positiv geladen zurückbleibt. (Z. f. Elektrochemie **6**. 99—102. VI. Hauptversammlung Göttingen. [27/5.*]; Z. physik. Ch. **29**. 527—45. 28/7. Leipzig. Physik.-chem. Institut.) BODLÄNDER.

E. Biron, *Zur Frage über die Hydrate der Schwefelsäure*. Vf. ist es gelungen, das von D. MENDELEJEW vorhergesagte Trihydrat $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ zur Krystallisation zu bringen. Er verwendet flüssige Luft. In dieser erstarrt eine Lsg. von der Zus. $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ zu einer glasartigen, amorphen, muschelig zersplitternden M. Ein Probierrohr mit dieser M. läfst man dann bei gewöhnlicher Temperatur kurze Zeit stehen u. zerreibt dieselbe mit einem Glasstabe. Nach etwa einer Minute erscheinen kleine Krystalle, und die ganze M. erstarrt. Das Thermometer steigt hierbei auf —35° u. bleibt hierauf stehen. Diese Krystalle, in fl. Luft aufbewahrt, dienen zum Impfen. Bei letzterer Prozedur genügt es, die $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$-Lsg. mit fester CO_2 u. Ä. auf —75° abzukühlen. Beim Impfen bilden sich dann kleine, undurchsichtige, Krystallaggregate, welche sich langsam vergröfsern. Das Wachsen der Krystalle hört auf, sobald mit fl. Luft abgekühlt wird; es erstarrt hierbei wiederum die M. zu einem durchsichtigen Glase.

Die Bestimmung des Gefrierpunktes geschah in einem BECKMANN'schen App. von sehr kleinen Dimensionen. Das Gefriergefäfs wurde noch in 2—3 Proberöhrchen gesteckt und dann in ein Gemisch von CO_2 u. Ä. gestellt. Um Anziehung von Feuchtigkeit aus der Luft zu vermeiden, wurde durch den App. trockene Luft geblasen. — Die mit einem korr. Toluolthermometer beobachtete Temperatur erhielt zwei Korrekturen: 1. Wegen des hervorragenden Teiles: $A = \alpha a (T_0 - t)$, wo T_0 die beobachtete Temperatur, α die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten von Toluol u. Glas, a den hervorragenden Faden in ° u. t dessen Temperatur bedeuten. α wurde experimentell zu 0,00094 bestimmt. — 2. Der Einflufs des Kältegemisches wurde nach NERNST und ABEGG eliminiert (Z. physik. Ch. **15**. 683; C. **95**. I. 416): $B = \frac{k}{K}(t' - t_0)$, wobei t' die beobachtete Gefriertemperatur bedeutet, welche schon des hervorragenden Fadens wegen korrigiert worden, t_0 die Konvergenztemperatur des App. Um B möglichst klein zu erhalten, werden obenerwähnte Hüllen aus Proberöhrchen angewandt. Bei dreifacher Hülle ist k fast doppelt so klein wie bei zweifacher.

Bei der Ausführung des Vers. bleibt das Thermometer ca. 10 Minuten konstant stehen, bis fast die ganze M. erstarrt ist. Das Ausfallen der festen Phase ändert also den Gefrierpunkt der Fl. nicht — es sind beide von gleicher Zus. Bei Legg., welche von $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ abweichen, bleibt das Thermometer höchstens 1—2 Min. konstant stehen und fängt dann an zu fallen — die restierende Fl. ändert also ihre Zus. — Bei Legg., welche stärker als $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ waren, durfte vor dem Impfen nicht zu stark gekühlt werden. Es fielen sonst neben $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ auch Krystalle anderer Zus. aus. Es kann hier wohl ein ähnlicher Fall wie beim schwefelsauren Thorium vorliegen (vgl. ROOZEBOOM, Z. physik. Ch. **5**. 198; C. **90**. I. 990). Somit ist $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ein krystallisierendes Individuum vom E. —38,9°. Im selben App. zeigte $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ den E. —69,0°. — Die Arbeit enthält mehrere Tabellen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 517—22. 23/7. St. Petersburg. Chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

Wilhelm Starck, *Neue Beiträge zur Kenntnis der Ionen verdünnter Schwefelsäure.* Der Satz von der unabhängigen Wanderung der Ionen gilt bei mittleren Konzentrationen nur für ein- und einwertige Elektrolyte, nicht aber für zwei- und einwertige, wie Schwefelsäure. Der Grund scheint darin zu suchen zu sein, dafs bei höheren Konzentrationen neben dem Zerfall in Ionen SO_4 und 2H, auch der Zerfall in Ionen HSO_4 und H eintritt. Wenn das der Fall ist, mufs sich eine gröfsere Überführungszahl für die Anionen bei grofser, als bei kleiner Konzentration ergeben. Die Versuche des Vf.'s wurden unter Anwendung von Membranen aus Pergamentpapier und Thon und ohne Membranen ausgeführt. Es ergab sich die Überführungszahl 0,191—0,198 für 5%ige, 0,218 für 40%ige, 0,644 für 81%ige Legg. Dieser Steigerung der Überführungszahl mit der Konzentration entspricht auch die Steigerung der B. von Überschwefels. an der Anode, die ebenfalls von der Menge der HSO_4-Ionen abhängt. Die Bildung der Überschwefels. nimmt aber oberhalb 40% ab, obwohl die Menge der HSO_4-Ionen zunimmt, weil in konzentrierterer Schwefels. die Überschwefels. unter Entwickelung von Sauerstoff und B. von Wasserstoffsuperoxyd zerfällt. Die Stromdichte hat auf die Überführungszahl keinen Einflufs und vermehrt die Menge der Überschwefels. nur dadurch, dafs sie den Anteil der SO_4-Ionen an der Entladung vermehrt. Die Überführungszahl steigt mit der Temperatur. Das liegt aber nicht an der Zunahme der HSO_4-Bildung, die im Gegenteil abnimmt, wie die Abnahme der Überschwefels. zeigt. Vielmehr übt hier die Änderung der Reibungswiderstände einen entgegengesetzten Einflufs aus. Die Versuche mit Thonplatten und Pergamentpapier ergeben wesentlich kleinere Überführungszahlen als die Versuche ohne Membran. (Z. physik. Ch. **29**. 385—400. 28/7. Greifswald. Physikal. Instit.) BODLÄNDER.

Max Bodenstein, *Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. IV. Bildung und Zersetzung von Selenwasserstoff* (vgl. S. 331). PÉLABON hatte gezeigt, dafs oberhalb 320° die Vereinigung von Selen mit Wasserstoff nur eine teilweise ist, da sie von der entgegengesetzten Rk., der Zers. des Selenwasserstoffs begrenzt wird. PÉLABON glaubt auch gefunden zu haben, dafs unterhalb 320° die B. von Selenwasserstoff aus den Elementen bei einer bestimmten Konzentration ein Ende nimmt, noch ehe sie durch die Zers. begrenzt wird. Der Vf. wollte prüfen, ob ein solches von der Theorie nicht vorausgesehenes „falsches Gleichgewicht“ beim Selenwasserstoff bestehe. Bei Versuchen oberhalb 320° stellte sich heraus, dafs die Geschwindigkeit der B. und der Zers. von Selenwasserstoff sehr erheblich vergröfsert wird durch die Ggw. eines Selenüberzuges auf den Wänden des Gefäfses. Da die Gröfse des Selenüberzuges der Reaktionsgeschwindigkeit sehr nahe proportional ist, kann man schliefsen, dafs ohne die katalytische Wirkung des Selens die Reaktionsgeschwindigkeit nahezu Null ist.

Bei der Berechnung der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeiten wurde berücksichtigt, dafs die Rk. umkehrbar ist. Es war immer ein Überschufs von festem

oder flüssigem Selen vorhanden, die Menge des Selendampfes also konstant. Berechnet man die Konstanten unter der Annahme, daſs die Bildungsgeschwindigkeit in jedem Moment der vorhandenen Wasserstoffkonzentration proportional ist, so ergiebt sich zwar keine gute Konstanz der Einzelwerte, aber doch eine unregelmäſsige Verteilung um den Mittelwert. Aus der Gleichgewichtskonstante bei 324° und der Bildungsgeschwindigkeit des Selenwasserstoffes lieſs sich die Zersetzungsgeschwindigkeit mit einem Fehler von 25°/₀ berechnen.

Aber auch unter 320°, bei 254, 274 und 301° wird die B. des Selenwasserstoffes nur durch seine Zers. begrenzt. Wartet man lange genug, so kann man von beiden Seiten denselben Grenzwert erreichen. Ein falsches Gleichgewicht besteht nicht. Bei Gleichgewichtsbestimmungen zwischen 254 und 444° stellten sich erhebliche Abweichungen zwischen den Werten der Gleichgewichtskonstanten des Vf.'s u. den von PÉLABON erhaltenen heraus. Die von PÉLABON ausgeführte Berechnung der Bildungswärme aus dem Gang der Gleichgewichtskonstanten ist fehlerhaft. Das von ihm angegebene Minimum der Dissociation bei 570° ist nicht bewiesen, da bei dieser Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit so groſs ist, daſs man nicht schnell genug abkühlen kann, um den in der Wärme herrschenden Zustand zu fixieren. (Z. physik. Ch. **29**. 429—48. 28/7. Heidelberg.) BODLÄNDER.

R. Abegg und **W. Seitz**, *Das dielektrische Verhalten einer krystallinischen Flüssigkeit.* p-Azoxyanisol zeigt beim Übergang der isotropen in die anisotrope Fl. keinen Sprung im Werte der Dielektrizitätskonstanten, wohl aber einen ziemlich beträchtlichen beim Übergang aus der krystallinischen Fl. in die festen Krystalle. Es zeigt sich auch bei dieser Umwandlungstemperatur an der Verschlechterung des Telephonminimums, daſs die M. anhomogen wird, während nach beendeter Erstarrung das Minimum wieder scharf ist. Wäre schon die trübe anisotrope Fl. durch eine Ausscheidung fester Substanz bedingt, so müſste sich schon in ihr das Fallen der Dielektrizitätskonsante und die Undeutlichkeit des Minimums zeigen. (Z. physik. Ch. **29**. 491—93. 28/8. Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) BODLÄNDER.

Berthelot, *Über die Doppelcyanide und ihre Statik.* (Ann. Chim. Phys. [7] **17**. 451—53. — C. **99**. I. 1013.) ROTH.

Berthelot, *Gleichgewicht zwischen Blausäure und Säuren, gebunden an alkalische Basen.* (Ann. Chim. Phys. [7] **17**. 453—57. — C. **99**. I. 1013.) ROTH.

Berthelot, *Doppelcyanide. Teil II.* (Ann. Chim. Phys. [7] **17**. 458—70. — C. **99**. I. 1013.) ROTH.

Berthelot, *Einwirkung von Schwefelwasserstoff und von Schwefelalkalien auf die Doppelcyanide.* (Ann. Chim. Phys. [7] **17**. 470—83. — C. **99**. I. 964.) ROTH.

Giuseppe Bruni, *Neue Betrachtungen über physikalische Gleichgewichte in isomorphen Mischungen.* (Gaz. chim. ital. **29**. I. 149—51. — C. **99**. I. 329.) BODL.

Abegg, *Über komplexe Salze.* Auszug aus der Arbeit von ABEGG und BODLÄNDER (Z. anorg. Ch. **20**. 453; C. **99**. II. 84). (Z. f. Elektrochemie **6**. 92—98. 27/7. [27/5.*] VI. Hauptvers. Göttingen.) BODLÄNDER.

N. Galitzki, *Einfluſs des Mediums auf die Lösungswärme von Salzen.* Vf. untersuchte den Einfluſs einer wachsenden Menge von A. auf die Lösungswärme von KNO_3 und K_2CO_3 in W. Um die Auflösung der Salze möglichst zu beschleunigen, giebt Vf. dem Kalorimeter folgende Anordnung: Der vertikalgehende Mischer reicht nur bis 2 cm an den Boden. Die Substanz befindet sich in einem Glasrohr, welches unten durch einen Kautschukpfropf geschlossen ist. Durch diesen führt ein Glasstab, an dessen unterem Ende sich ein fächerartiger Drahtpinsel befindet. Durch Auf-

klopfen wird der Pfropf gel., die Substanz fällt auf den Boden, und Umdrehungen des Pinsels befördern die Lsg. — Aus den in zwei Tabellen gegebenen Versuchsresultaten ist ersichtlich, daſs 1. A. die Lösungswärme erniedrigt, 2. diese Erniedrigung ein Maximum bei wachsendem Alkoholgehalt hat, und 3. das Maximum von der Natur des gel. Salzes abhängt. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit zeigt stetige Verminderung mit wachsendem Alkoholgehalt, läſst also keine Vergleiche ziehen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 536—40. 23/7. [April]. Moskau. Thermochem. Univ.-Lab. Prof. W. LUGININ's.) DAUGE.

Anorganische Chemie.

Duboin u. **Gauthier**, *Über die reduzierenden Eigenschaften des Bors und Aluminiums.* Vff. haben auf ein inniges Gemenge von Thonerde u. Bor, bezw. Silicium, das sie durch die sehr lebhaft verlaufende Reduktion von Bors., bezw. Kiesels. durch pulverförmiges Al erhielten, die hauptsächlichsten Reagenzien einwirken lassen. Chlor wirkt auf ein derartiges Gemisch von Al_2O_3 und Bor bei Dunkelrotglut unter B. von $AlCl_3$ und Bors. ein. Analoge Resultate wurden mit Br u. J erhalten. H_2S liefert auf diese Weise die Sulfide des Bors, vor allem B_2S_3 in krystallinischem Zustande. Eine Mischung von Al_2O_3 u. Si verhält sich ebenso; die Einw. von HCl bei Rotglut führt vor allem zur B. von $AlCl_3$ und kann durchaus nicht zur Darst. von $SiCl_4$ u. $SiHCl_3$ dienen. — Bor und Silicium in innigem Gemisch mit sehr hoch erhitzter Thonerde verhalten sich also unter diesen Umständen wie Kohlenstoff. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 217—18. [24/7.*].) DÜSTERBEHN.

Jossif Juri Boguski, *Über die Eigenschaften von Natriumnitritlösungen.* Vf. hat technisches Natriumnitrit durch Krystallisation und Zentrifugieren (immer nur die aus bei 125° gesättigter Lsg. ausgeschiedenen Krystalle benutzend) gereinigt und die DD. und Brechungskoeffizienten n_D^{20} verschiedener Lsgg. bestimmt. Das reine Präparat hat noch einen Stich ins Gelbe, welcher verschwindet, wenn das Salz über H_2SO_4 oder bei 100° getrocknet oder mit A. gewaschen wird. Die Lsgg. sind aber trotzdem gelb gefärbt, was, wie Vf. am anderen Orte darthun will, von einem gel. Fremdkörper herrührt. Die Änderung der D. mit der Konzentration wird durch eine der Geraden sehr nahe kommende Kurve ausgedrückt. Der Brechungskoeffizient ist von der Konzentration abhängig und läſst sich durch die Formel:

$$n_D^{20} = 1{,}33336 + 0{,}0011559\, P,$$

wo P der Prozentgehalt an $NaNO_2$ bedeutet, ausdrücken. Die Abhandlung enthält sehr ausführliche Tabellen und Belege. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 543—51. 23/7. Warschau. Chem. Lab. d. Techn. Schule v. WAWELBERG u. ROTWAND.) DAUGE.

Kurt Dittrich, *Die Uranylsalze, vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet.* Es wurde die Leitfähigkeit von Uranylnitrat, sowie des Chlorids, Sulfats, Formats, Acetats, Propionats, Glykolats, Laktats, Mono-, Di- und Trichloracetats, Oxalats, Tartrats, Citrats, Benzoats, Salicylats und Pikrats untersucht. Es ergab sich, daſs die Leitfähigkeiten der Salze der starken SS. sehr erheblich gröſser sind, als die der Salze der schwachen SS. Es gehen die Leitfähigkeiten der Uranylsalze den Affinitätsgröſsen ihrer SS. parallel. Das ist hauptsächlich durch geringe Dissociation der Salze bedingt. Hierzu kommt noch, daſs die Salze namentlich der schwachen SS. hydrolytisch gespalten sind. Indes ist die Hydrolyse nicht sehr beträchtlich. Die Gefrierpunktsbestimmungen ergaben beim Nitrat u. Chlorid ebenfalls eine sehr starke Dissociation. Beim Sulfat u. den Salzen der schwächeren SS. sind die Werte von i so klein, daſs nicht nur geringe Dissociation, sondern auch B. von

Doppelmolekülen u. komplexen Ionen angenommen werden mufs. Als Wanderungsgeschwindigkeit des Kations $^1/_2 UO_2$ ergab sich aus Lsgg. des Nitrats der Wert 56. Vermischt man Uranylnitrat mit Natriumsalzen schwacher SS., so verschwinden Ionen, wie sich sowohl aus Gefrierpunktsbestimmungen als aus Messungen der Leitfähigkeit ergab. Das rührt zum Teil davon her, dafs das stark dissociierte Nitrat übergeht in die wenig dissociierten Salze der schwachen SS. Diese Ursache allein genügt aber nicht, die Verminderung der Leitfähigkeit und der Molekülzahl zu erklären. Es tritt hinzu die B. komplexer Salze. Deren B. ist eine um so stärkere, je schwächer die S. ist. Mit stark dissociierten SS. giebt das Uran keine komplexen Verbb. Dafs komplexe Verbb. entstehen, liefs sich auch durch Überführungsverss. und durch Löslichkeitsbestimmungen nachweisen. Das Natriumsalz der komplexen Uranyloxals. hat die Formel $Na_2UO_2(C_2O_4)_2$. Während in den reinen Uranylsalzlsgg. das Uran zur Kathode wandert, geht es bei Zusatz von Natriumsalzen der Essigs., Propions., Oxals., Weins. und Citronens. zu den entsprechenden Uranylsalzen zur Anode. Vermischt man Uranylnitrat mit den Natriumsalzen der Essigs. u. Weins., so findet eine erhebliche Wärmebindung statt, während mit Natriumoxalat das Uranylnitrat eine geringe Entw. von Wärme zeigt. (Z. physik. Ch. **29**. 449—90. 28/7. Leipzig. Physik.-chem. Inst.) BODLÄNDER.

Paul Sabatier, *Basische, gemischte Argento-Cuprisalze.* Durch Abänderung der Reaktionsbedingungen, die zur B. des gemischten, basischen Salzes $3Cu(OH)_2 \cdot 2AgNO_3$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 175; C. **97**. II. 516) führten, erhielt Vf. weitere gemischte, basische Argento-Cuprisalze. Es sind diese das Nitrat $2Cu(OH)_2 \cdot 2AgNO_3$, feine, hellblaue Krystallnadeln, das Chlorat $2Cu(OH)_2 \cdot 2AgClO_3$, schweres, schön blaues, aus mikroskopischen, prismatischen, leicht abgeschrägten Blättchen bestehendes Pulver, das Sulfat, $3Cu(OH)_2 \cdot Ag_2SO_4$, blaues, aus mkr., dicken, kurzen, schiefen Prismen bestehendes Pulver, ein Hydrat desselben Sulfats, $3Cu(OH)_2 \cdot Ag_2SO_4 \cdot 3H_2O$, voluminöse, mattblaue, aus sehr langen Nadeln bestehende M., und das Hyposulfat, $2Cu(OH)_2 \cdot Ag_2S_2O_6$, flockige, violette, sehr voluminöse M. Die Salze entstehen sowohl durch Einw. der Cuprihydrate auf die konz. Silbersalzlsgg., als auch, ausgenommen beim Sulfat wegen seiner Schwerlöslichkeit, auf dem umgekehrten Wege, durch Einw. der Kupfersalzlsgg. auf Ag_2O. Wird zu wenig Ag_2O verwendet, so entstehen keine gemischten Salze, sondern, wie beim ersten Nitrat (l. c.) basische Kupfersalze, $3Cu(OH)_2 \cdot Cu(ClO_3)_2$, und $3Cu(OH)_2 \cdot CuS_2O_6$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 211—13. [24/7.*].) DÜSTERBEHN.

A. Lidow, *Löslichkeit von Kupfer in Gelatinelösung.* Bei der Unters. der Einw. von Cu-Salzen auf alkal. Lsgg. von Eiweifsstoffen ist Vf. zur Voraussetzung gelangt, dafs die Biuretrk. nichts anderes ist, als Übergang von Cu in Lsg.; dafs also das Cu-Salz zu kolloïdalem, löslichem Cu reduziert wird. Zur Kontrolle dieser Meinung hat Vf. 39,487 g blankes Cu-Netz in alkal. Gelatinelsg. (150 ccm W., 13,6 g Gelatine, 14 g KOH) stehen lassen. Schon am anderen Tage hatte die Fl. eine violette Färbung angenommen. Nach 48 Tagen waren 3,54% des Cu in Lsg. gegangen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 571—72. 23/7.) DAUGE.

E. Leidié, *Über die Reinigung des Iridiums.* Ein nach der Methode von SAINTE-CLAIRE DEVILLE & DEBRAY durch Schmelzen mit Pb und Erschöpfen der Schmelzm. mit verschiedenen SS. gereinigtes Iridium hält noch das Ru, ferner das Fe des zugemischten Pb, ebenso das Rh, Ru und Os zurück. Diesen Mangel besitzt das vom Vf. ausgearbeitete Verf. nicht, es ist weniger langwierig u. erfordert weniger Aufmerksamkeit bei der Ausführung, als die Reinigung auf trockenem Wege. Es beruht auf der vorhergehenden Überführung der Metalle in Chloride und der systematischen Anwendung des $NaNO_2$, hat aber mit der alten Methode von W. GIBBS nichts gemein. Die Einzelheiten des Verf. lassen sich im Auszug nicht gut wieder-

geben, weshalb auf das Original verwiesen werden mufs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 214—15. [24/7.*] Chem. Lab. d. École Normale sup.) Düsterbehn.

L. **Brizard**, *Über ein Doppelnitrit des Rutheniums und Kaliums.* Zur Darst. desselben setzt man zu einer verd., wss., schwach mit HCl angesäuerten Lsg. des komplexen Doppelchlorids, $Ru_2H_2NOCl_3 \cdot 3KCl \cdot 2HCl$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 730; C. **96**. I. 1056) nach u. nach KNO_2 hinzu, bis die Entw. nitroser Dämpfe aufhört. Die anfangs rote Fl. ist dabei gelborange geworden, sie wird konz. und scheidet dann beim Erkalten Krystalle des neuen Doppelsalzes, $Ru_2H_2(NO_2)_4 \cdot 3KNO_2 \cdot 4H_2O$, von gleicher Farbe ab. Diese sind sll. in W., fast unl. in einer konz. KCl-Lsg., sie krystallisieren besser aus einer Lsg. des letzteren Salzes, als aus reinem W. Die wss. Lsg. ist sehr beständig bei gewöhnlicher Temperatur. Die Krystalle werden bei 100° ohne Zers. wasserfrei, sie beginnen sich etwas unterhalb 360° zu schwärzen u. zers. sich im Vakuum bei 360° völlig zu W., N, NO und einem Gemisch von KNO_2 und einer schwarzen, in h. W. unl. M., die das gesamte Ru und etwas K enthält und weiter untersucht werden soll. HCl regeneriert langsam in der Kälte, rasch in der Siedehitze das komplexe Doppelchlorid:

$$Ru_2H_2(NO_2)_4 \cdot 3KNO_2 + 8HCl =$$
$$Ru_2H_2NOCl_3 \cdot 3KCl \cdot 2HCl + 2NO + 4NO_2 + 3H_2O.$$

(C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 216—17. [24/7.*] Chem. Lab. d. École Normale sup.) Düsterbehn.

U. **Antony** und A. **Lucchesi**, *Beitrag zum Studium des Ruthens und seiner Verbindungen.* (Vorläufige Mitteilung.) I. Über Chlorruthenate. Ein reines Chlorruthenat, das keine Nitrosogruppe enthält, vom Typus RuX_4 gewinnt man durch Erhitzen von KOH mit Ruthen u. Salpeter und durch geeignete Behandlung des Reaktionsprod. mit HCl. Rotbraunes, krystallinisches Pulver, fast unl. in k. W. — II. Über Ruthensulfat (vergl. Gaz. chim. ital. **28**. II. 139; C. **98**. II. 962). Durch Erhitzen von Ruthen, BaO und kleine Mengen $Ba(NO_3)_2$ erhält man das Barytruthenat, unl. in W., das durch überschüssige H_2SO_4 schliefslich in das Ruthenisulfat, $Ru(SO_4)_2$, rote Fl., übergeführt wurde. — III. Einwirkung von H_2S und SO_2 auf a. das Ruthenisulfat, b. das Chlorkaliruthenat von Claus und c. das Chlorruthenat, erhalten mittels KCl. Vff. hoffen, bald über die verschiedenen hierbei entstehenden Prodd. bestimmte Angaben machen zu können. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 312—18. 3/6. Chem. Univ.-Lab. Pisa.) Roth.

Organische Chemie.

W. **Markownikow**, *Über Trimethyläthylmethan.* (Unter Mitwirkung von W. **Tscherdynzew** und G. **Iwanow**.) — In den Naphtafraktionen 49—50° und 50—51° hat Vf. schon früher neben Pentamethylenen andere Verbb. entdeckt, welche das Isolieren ersterer sehr erschwerten. Werden die Nitrierungsprodd. der Fraktion 49—50° mit Na-Alkoholat in theoretischer Menge bearbeitet und mit W. verdünnt, so hinterbleibt die Hälfte als in Alkalien unl. Öl, welches in der Hauptmenge den Kp. 165—171° zeigt und leicht fast vollständig erstarrt. Beim Zugiefsen der alkal. Lsg. — es wurde der Teil des Nitroprod. verwandt, welcher sich das erste Mal in Alkali löste und ein Gemisch von Nitropentamethylen und Nitrohexan vorstellt — zu Sn und HCl entsteht Pinakolin und Adipinketon. Die Entstehung von Pinakolin, sowie der Kp. des Ausgangskohlenwasserstoffes sprechen dafür, dafs die Nitroverb. ein Derivat des Trimethyläthylmethans ist. — *Trimethyläthylmethan*, $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_3$, wird aus der Naphtafraktion 50—51° erhalten durch wiederholtes Nitrieren derselben mit HNO_3, D. 1,236 bei 100° während 72 Stdn. Mit HNO_3, D. 1,41, zur Reinigung ge-

kocht, zeigt der KW.-Stoff schliefslich den Kp_{750} 48,5°. D^0_0 0,6646. Dieses Hexan wird schwieriger als alle Isomeren, das normale nicht ausgeschlossen, nitriert. HNO_3, D. 1,075, bei 115—120° wirkt kaum; HNO_3, D. 1,235, wirkt bei 100° nicht, erst bei 110° beginnt die B. des *sekundären Nitrohexan*, $(CH_3)_3C \cdot CHNO_2 \cdot CH_3$. Dargestellt wird diese Verb. aus der Naphtafraktion 49—50° durch Nitrieren mit HNO_3, D. 1,235, bei 100°. Es entsteht dann wie oben das erstarrende Öl. Nach zweimaliger Behandlung mit wss.-alkoh. Alkali wurde die Verb. teils durch CO_2, teils durch Dest. mit Bors. ausgeschieden, in Petroläther aufgenommen und destilliert. Die Substanz erinnert an Campher. Lange, durchsichtige Prismen vom F. 40°. Kp_{748}. 167,5—167,8°. Sie ist ll. in Ä., PAe. und A., sublimiert leicht und ist mit und ohne Lösungsmittel flüchtig. Die Kaliverb. bildet weifse, glänzende Schuppen. — *Aminohexan*, $(CH_3)_3C \cdot CHNH_2 \cdot CH_3$, entsteht aus obiger Verb. durch Reduktion mit Sn + HCl. Kp_{751}. 101,5—102,5°. Bei Zimmertemp. löst 1 Vol. Amin 1 Vol. W. Beim Erwärmen trübt sich die M. und braucht zur Lsg. 21,3 Vol. H_2O. — Das HCl-Salz bildet feine Nadeln.

Zum Vergleich wurde *synthetisches Trimethyläthylmethan* durch Zutropfen von tertiärem Butyljodid zu Zinkäthyl in einer CO_2-Atmosphäre dargestellt. Der rohe KW-stoff wurde mit H_2SO_4 geschüttelt, fraktioniert und abermals mit rauchender HNO_3 behandelt. Kp_{760}. 49,6—49,7°. D^0_0. 0,6662. D^{20}_{20}. 0,6488. Salpeterschwefels. wirkt nicht bei gewöhnlicher Temperatur, konz. HNO_3 sehr langsam. — Vf. vermutet, dafs YOUNG (Journ. Chem. Soc. **73**. 907; C. **99**. I. 58) denselben KW-stoff bei der Unters. von amerikanischem Benzin, Kp. 49,5—49,6°, unter Händen gehabt hat; ebenso SSEMONOWITSCH (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 38; C. **99**. I. 1066). Die Ausbeute bei der Synthese beträgt 7 g gegen 38 g theoretisch. Die Rk. verläuft daher hauptsächlich wohl in der Richtung:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2C_4H_9J = ZnJ_2 + 2C_2H_6 + 2C_4H_8,$$

wobei nur ein geringer Teil des Isobutylens sich polymerisiert. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 523—30. 23/7. [8/4.] Moskau. Chem. Univ.-Lab. Abt. Prof. MARKOWNIKOW's.) DAUGE.

W. Markownikow, *Einwirkung von Salpetersäure auf Grenzkohlenwasserstoffe.* (Fortsetzung zu **99**. I. 1065.) Grenzkohlenwasserstoffe vom Typus R_4C, wo R Methyl oder eine normale Kette bedeuten, reagieren mit konz. HNO_3 ebenso langsam, wie normale Paraffine (s. vorst. Ref.). Vf. hält im Gegensatz zu SIDNEY YOUNG (Journ. Chem. Soc. **73**. 928; C. **99**. I. 411) seine Beobachtungsresultate aufrecht. — Verss. mit Penta-, Hexa- und Heptamethylen zeigen, dafs Salpeterschwefelsäure und HNO_3 auf diese nur beim Erwärmen wirken und dieselben in zweibasischen SS. mit gleicher C-Anzahl oxydieren. Substituierte Polymethylene reagieren analog Paraffinen mit tertiärem H-Atom; mit Salpeterschwefels. reagieren sie bei gewöhnlicher Temperatur u. bei schwachem Erwärmen nicht, mit HNO_3 mehr oder weniger leicht. Hieraus zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Mit Hilfe von HNO_3, D. 1,535, ist es möglich, qualitativ die Gruppe zu bestimmen, zu welcher der Grenzkohlenwasserstoff gehört. Wenn beim Mischen von gleichen Volumen KW-stoff und HNO_3 bei gewöhnlicher Temperatur Erwärmung eintritt, so ist ein tertiäres H vorhanden. Tritt keine Erwärmung ein, so liegt ein normales Paraffin oder R_4C mit normalem R oder ein nichtsubstituiertes Polymethylen vor. — 2. Bei einem Gemisch von KW-stoffen, welche sich verschieden gegen HNO_3 verhalten, ist sogar eine quantitative Bestimmung desjenigen möglich, auf welches HNO_3 bei gewöhnlicher Temperatur nicht einwirkt. Es mufs eine Temperatur über 40—60° vermieden werden, da sonst auch normale Paraffine, R_4C oder nichtsubstituierte Polymethylene angegriffen werden können. Aromatische KW-stoffe müssen vorher entfernt werden (Vf., Journ. russ. phys.-chem.

Ges. **30**. 59; C. **98**. II. 576). Hinterbleibt ein Gemisch von unangegriffenen Paraffinen und Naphtenen, so lassen sich letztere qualitativ durch HNO_3 geringerer Konzentration (D. 1,235 im Einschlufsrohr oder D. 1,4 bei 100°) erkennen, da die Naphtene leichter angegriffen werden (vergl. vorst. Ref.). (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 530—34. 23/7. [10/4.] Moskau. Chem. Univ.-Lab. Abteil. Prof. Markownikow's.) Daugr.

Wassili Solonina, *Über 1,1-Dimethyl-3-aminobutan. 1,1-Dimethyl-3-aminobutan* entsteht bei der Reduktion einer kochenden alkoh. Lsg. von Pinakolinoxim, $(CH_3)_3C\cdot C:NOH(CH_3)$, mit Na. Leicht bewegliche, nach NH_3 riechende, in W. swl. Fl. vom Kp. 103—104°. Bei —20° erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse. — $C_6H_{13}NH_2\cdot HCl$ bildet lange, nadelförmige, in W. u. A. ll. Krystalle. — $(C_6H_{13}NH_2\cdot HCl)_2PtCl_4$ bildet in W. und A. ll. Krystalle. — $C_6H_{13}NH_2\cdot HCl\cdot AuCl_3$, swl. in W., l. in A., Ä. und $CHCl_3$, bildet aus verd. A. lange, hellgelbe Nadeln vom F. 178°. — Mit $C_6H_5SO_2Cl$ in äth. Lsg. entsteht die *Verbindung* $C_6H_{13}NHSO_2C_6H_5$, aus wss. A. dicke, in W. unl., in A., Ä., Bzl. ll. Platten vom F. 96,5°. Die Substanz ist swl. in konz. wss. Lsgg. von KOH u. NaOH. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 541—42. 23/7. [16/5.] Moskau. Chem. Lab. der Techn. Schule.) Daugr.

K. W. Charitschkow, *Über die Heptane der Grosnyschen Naphta.* Vf. hat Grosnysches Benzin, Kp. 84—100° von 2 zu 2° fraktioniert. Die D. sinkt hierbei, um bei 90—93° ein Minimum zu erreichen. Diese Fraktion wurde mit Nitrierungsgemisch behandelt u. hierbei *Dinitrobenzol* erhalten. Hierauf erfolgt Behandlung des kochenden KW-stoffes mit rauch. H_2SO_4, wodurch die D. ein Minimum erreichte. Die hinterbleibenden 30% wurden gewaschen etc. und zeigten den Kp. 90,5—91,5°, D^{15}. 0,7158 und die Zus., nach Analyse und Dampfdichte, C_7H_{16} *eines Isoheptans.* — Normales Heptan ist in der Grosnyschen Naphta nur wenig enthalten. Die aus den KpKp. und DD. konstruierbare Kurve diskutiert Vf., sich der Meinung Aschan's contra Markownikow über die Bedeutung des Minimums anschliefsend, wie es die Entdeckung vorstehenden Isoheptans auch beweist. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 552—54. 23/7. [16/3.] Grosny. Lab. der Wladikawkaser Eisenb.) Daugr.

Enrico Rimini, *Über eine Farbenreaktion des Vinylalkohols.* Bei Käseunterss. nach der Methode von Bodzynski beobachtete Vf., dafs, wenn er den betreffenden Käse, auch wenn er unverfälscht war, mit konz. HCl schüttelte, dann einige Tropfen Ä. zufügte und wieder schüttelte, er mit verschiedenen ÄÄ. verschiedene mehr oder weniger intensive, unbeständige Färbungen erhielt, die bei Anwendung von mehrfach durch Dest. gereinigtem Ä. ausblieben. Verss. ergaben, dafs diese Färbungen der Ggw. von Vinylalkohol im käuflichen Ä. zuzuschreiben sind. Vf. weist darauf hin, dafs die von Liebermann für Albuminoide angegebene Rk. — Blau-Violettfärbung — nach seinen Erfahrungen auf Verunreinigung des bei dieser Rk. benutzten Ä., eben durch Vinylalkohol, zurückzuführen ist. Zum Schlufs bespricht Vf. die Hypothesen von Schaer, Richardson und Dunstan und Dymond über die Entstehung von Vinylalkohol im Ä. Vf. nimmt mit Richardson an, dafs der O der Luft mit dem W. des feuchten Ä. im Licht sich zu H_2O_2 umsetzt, und dieses dann auf den Ä. unter B. von Vinylalkohol in folgender Weise weiterwirkt:

$$(C_2H_5)_2O + 2H_2O_2 = 2CH_2:CH\cdot OH + 3H_2O.$$

Im Einklang damit steht die von Dunstan u. Dymond gemachte Beobachtung, dafs in einem einmal gereinigten Ä. sich kein H_2O_2 mehr nachweisen läfst. Dagegen fand Vf. in einem reinen Ä. nach 4 Monate langem Stehen im Licht Vinylalkohol, jedoch auch kein Wasserstoffsuperoxyd. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 390—93. 3/7. [April.] Lab. d. öffentl. Gesundheitsamtes von Prof. Gosio. Rom.) Roth.

André Kling, *Oxydation des Propylglykols durch Bromwasser.* Propylglykol wird durch das Sorbosebakterium oxydiert und in einen reduzierenden Körper verwandelt. Nach neuerer Unters. ist hierbei die sekundäre Alkoholgruppe oxydiert und Acetol entstanden (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 244; C. **99**. I. 532). Vf. hat nunmehr untersucht, ob die Einw. von Bromw. zu dem gleichen Resultat wie die des Sorbosebakteriums führt. Zu dem Zweck wurde eine Mischung von 1 Mol. *Propylglykol* und 2 At. Brom in Form von Bromw. der Sonne ausgesetzt. Nach einiger Zeit entfärbte sich die Mischung, man vervollständigte die Entfärbung durch ein paar Tropfen Bisulfitlsg., sättigte den gebildeten HBr durch Na_2CO_3 und destillierte die Fl. unter vermindertem Druck. Das Destillat reduzierte FEHLING'sche Lsg. besonders in der Siedehitze sehr energisch, lieferte mit Phenylhydrazinacetat einen gelben Nd. des *Methylglyoxalosazons* vom F. 145° und mit Hydroxylaminchlorhydrat und $NaHCO_3$ das *Acetoloxim* vom F. 70—71°. Das Bromw. hat also wie ein Oxydationsmittel auf das Propylglykol gewirkt und ebenfalls die sekundäre Alkoholgruppe in die Ketongruppe übergeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 219—20. [24/7.*] Chem. Unterrichts- u. Unters.-Lab. d. Sorbonne.) DÜSTERBEHN.

A. Mouneyrat, *Einwirkung von Brom auf das Isobutylbromid in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumbromid und Aluminiumchlorid.* In 200 g *Isobutylbromid*, $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Br$, die sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befanden und auf 50—55° erwärmt waren, liefs Vf. langsam zuerst eine Lsg. von 20 g $AlBr_3$ in 40 g Br und dann 320 g Br einfliefsen und unterwarf nach beendigter Rk. das entstandene, getrocknete Öl der fraktionierten Dest. unter vermindertem Druck. Die erste Fraktion, Kp_{15}. 75—78°, bestand aus einer geringen Menge unveränderten Ausgangsmaterials. Die zweite Fraktion, Kp_{15}. 110—114°, das Hauptrod. der Rk., war das *Methyl-2-tribrompropan-1,1,2*, $CH_3 \cdot CBr(CH_3) \cdot CHBr_2$, eine farblose Fl., D^{16}. 2,188. Die Ausbeute betrug 50—60%, bezogen auf C_4H_9Br. Die dritte Fraktion, Kp_{16}. 128—135°, bestand aus einer geringen Menge eines *isomeren Tribromisobutans*, $C_4H_7Br_3$, und die vierte Fraktion endlich, Kp_{16}. oberhalb 150°, enthielt eine kleine Menge eines *Tetrabromisobutans*, $C_4H_6Br_4$, das noch näher untersucht werden soll.

Bei seinen Verss., aus der theoretischen Menge Br und Isobutylbromid bei Ggw. von $AlBr_3$ *Isobutylenbromid*, $CH_3 \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2Br$, Kp. 148—149° unter HBr-Verlust, in guter Ausbeute darzustellen, erhielt Vf. dieses Prod. nie, sondern ausschliefslich Methyl-2-tribrompropan-1,1,2, doch gelang die Darst., als das $AlBr_3$ durch eine geringe Menge $AlCl_3$ ersetzt wurde. Das Methyl-2-tribrompropan-1,1,2, in Ggw. von $AlBr_3$ oder $AlCl_3$ weiter bromiert, liefert in einer Ausbeute von 60—70% *Methyl-2-tetrabrompropan-1,1,2,3*, $CH_2Br \cdot CBr(CH_3) \cdot CHBr_2$, Kp_{12}. 159—163°, D^{16}. 2,557. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 226—28. [24/7.*].) DÜSTERBEHN.

A. Recoura, *Über die isomeren Zustände des Chromiacetats. Normales Acetat. Anormales violettes einsäuriges Acetat.* Normales Acetat: Die wss. Lsg. (vergl. S. 416) verändert sich so rasch, dafs eine Isolierung des Salzes in fester Form durch Eindampfen der Lsg. unmöglich ist. Die Darst. gelingt, wenn man frisch durch NH_3 aus einer $CrCl_3$-Lsg. gefälltes, feuchtes Chromhydroxyd mit der äquivalenten Menge Eg. übergiefst. Es entsteht unter Wärmeentw. ein Krystallbrei, der sofort abgesaugt und auf Thonplatten getrocknet wird. Graulilafarbenes Pulver von der Zus. $Cr(C_2H_3O_2)_3 \cdot 5H_2O$, unl. in Essigs., l. in W. zu einer gelblich grünen Fl., die mit der durch doppelte Umsetzung des violetten Chromisulfats und Ba-Acetats erhaltenen Lsg. identisch ist. — Anormales violettes einsäuriges Acetat: Erhalten in fester Form durch freiwilliges Verdunstenlassen der violetten Lsg. des Chromiacetats über H_2SO_4 und Eg. Dünne, glänzende, durchsichtige, violette Blätt-

chen von der Zus. $Cr(C_2H_3O_2)_3 \cdot H_2O$, sll. in W. zu einer violetten Fl., verlieren an der Luft langsam 1 Mol. Essigs. Dafs diese Verb. kein normales Salz des Chroms ist, wurde bereits (l. c.) erwähnt. Vf. fafst das violette, anormale, einsäurige Chromiacetat als einbasische Säure mit komplexem Radikal auf, giebt ihr die Formel $[Cr(C_2H_3O_2)_2]C_2H_4O_2 \cdot H_2O$ und den Namen *Chromomonoessigsäure*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 208—11. [24/7.*].) Düsterbehn.

R. Lespieau, *Über die Dichlor-3,4-butansäure.* Das in einer früheren Abhandlung (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 965; C. **99**. I. 179) beschriebene, aus HCN und Epichlorhydrin entstehende *Nitril*, $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2CN$, liefert bei Einw. von PCl_5 auf eine k. äth. Lsg. *Dichlorbutanonitril*, $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2CN$, das durch Dest. unter vermindertem Druck und Waschen mit Sodalsg. gereinigt wird. Farblose Fl., Kp_{25}. 113—114°, D^0. 1,314. Durch Verseifung mit HCl entsteht *Dichlorbutansäure*, $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2COOH$, F. 49—50°, die ebenfalls aus dem *Nitril* $CH_2Cl \cdot CH : CHCN$ erhalten werden kann. Der *Dichlorbutansäureäthylester* besitzt den Kp_{760}. 206—209°, Kp_{14}. 92°. Durch Erhitzen mit k. gesättigter HJ und rotem P und darauffolgender Einw. von Na-Amalgam gelang es, das Nitril $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2CN$ in die Crotons. überzuführen, wodurch die lineare Konstitutionsformel sichergestellt ist, da im anderen Falle die isomere Methakryls. hätte entstehen müssen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 224—25. [24/7.*].) Düsterbehn.

Hugo Schiff, *Über Polyasparaginsäuren.* (Gaz. chim. ital. **29**. I. 319—40. — C. **99**. I. 188.) Roth.

P. Petrenko-Kritschenko u. **J. Rosenzweig**, *Über Hydroxylaminderivate von Tetrahydropyronverbindungen.* (I. Mitteilung.) (Vgl. C. **98**. I. 42; II. 278 u. **99**. I. 1037.) Vff. haben gefunden, dafs das *Oxim des o-Diäthoxydiphenyltetrahydropyrons* (I.) beim kurzen Erwärmen von alkoh. Lsg. des Pyrons mit wss.-alkoh. Hydroxylamin-

I.
$H_2C \cdot C : (NOH) \cdot CH_2$
$C_6H_4OC_2H_5 \cdot CH$——O——$CH \cdot C_6H_4OC_2H_5$

lsg. sich bildet und mit 1 Mol. A. ausfällt. Diese Verb. ist unl. in W., swl. in Ä., ll. in h. A. Bei 100° verliert sie den A. u. bildet reines Oxim vom F. 133°. Beim Krystallisieren aus anderen Lösungsmitteln bilden sich Verbb. mit je 1 Mol. Essigs., Pyridin, Methylalkohol, Aceton u. Chlf., welche alle das Lösungsmittel mit der Zeit auswittern, resp. beim Trocknen bei höherer Temperatur vollständig verlieren. HCl bildet in essigs., alkoh., Aceton- und $CHCl_3$-Lsgg. die Verb. $C_{21}H_{25}O_4N + HCl$. —

II.
$CH_2 \cdot C : (NOH) \cdot CH_2$
$C_6H_4OCH_3 \cdot CH$——O——$CH \cdot C_6H_4OCH_3$

III.
$CH_2 \cdot C : (NOH) \cdot CH_2$
$C_6H_5 \cdot CH$——O——$CH \cdot C_6H_5$

Die *Oxime des o-Dimethoxydiphenyltetrahydropyrons* (II.) und des *Diphenyltetrahydropyrons* (III.) bilden sich ebenfalls leicht. II. hat den F. 202°, ist unl. in W., swl. in h. A.; III. vom F. 154° ist unl. in W., ll. in h. A.

Verb. III. geht beim Kochen mit alkoh. HCl in Dibenzalaceton, $C_6H_5 \cdot HC : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, über.

IV.
$CO_2C_2H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5$
(oder CH_3) $C_6H_5 \cdot CH$—O—$CH \cdot C_6H_5$ (oder CH_3)

Über die Vereinigungsprodd. von II. u. III. soll Mitteilung folgen. — Substituierte Hydropyrone, wie IV., geben unter obigen Bedingungen keine Oxime. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 560—64. 23/7. [13/5.] Odessa. Chem. Univ.-Lab.) Dauge.

N. Kursanow, *Aus dem Gebiete cyklischer Verbindungen. Äthylhexanaphten und Merkurheptanaphtenjodid.* Publikationen N. SELINSKI's veranlassen Vf. zu vorzeitiger Veröffentlichung. — Bei der Einw. von Zinkäthyl auf Chlor- oder Jodnaphten entstehen ca. 30% *Äthylnaphten.* Kp_{755}. 132—133°, D^0_0. 0,7913, D^{20}_0. 0,7772. Die Dampfdichte, nach V. MEYER bestimmt, betrug 4,04 (soll 3,88). Nebenbei bildet sich das Naphtylen, C_8H_{10}, Äthylen, Äthan und gesättigte Kondensationsprodd. vom Kp_{755}. 242—243°. — *Merkurheptanaphtenjodid*, $HgC_8H_{11}J$, entsteht bei der Einw. von Jodhexamethylen auf Na-Amalgam. Aus h. A. glänzende, weiße Schuppen vom F. 142°, welche sich bei andauerndem Erhitzen unter HgJ_2-Abspaltung zers. Vf. behält sich die Synthese metallorganischer Polymethylene und von Hexanaphtenhomologen vermittelst metallorganischer Verbb. vor, insbesondere die Darst. von geito-Dimethylnaphten 1,1. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 534—35. 23/7. [15/5.] Moskau. Chem. Univ.-Lab. Abt. Prof. MARKOWNIKOW's.) DAUGE.

Richard Löwenherz, *Versuche über die Zersetzbarkeit der Halogenverbindungen des Benzols.* Es wurde versucht, die Geschwindigkeit festzustellen, mit der bei der Einw. von Natriumamylat in Amylalkohol auf Jod-, Brom- und Chlorbenzol die Abspaltung des Halogens erfolgt. Die Verss. wurden bei 125° und 50° ausgeführt. Es wird ein Thermostat beschrieben, mit welchem im Paraffinbade unter Anwendung von aromatischen KW-stoffen vom Kp. 160—170° als Regulatorflüssigkeit eine Konstanz von 0,1—0,2° bei 125° erreicht wurde. Die Resultate sind sehr schwankend. Luftzutritt erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit, ohne sie indessen konstant zu machen. Die Zers. des Jodbenzols erfolgt im Luftstrom 310-mal schneller als die des Brombenzols, und die letztere 550-mal schneller als die des Chlorbenzols. Die Prodd. der Einw. des Natriumamylats auf die Halogenbenzole wurden nicht untersucht. (Z. physik. Ch. **29**. 401—22. 28/7. Königberg i/Pr.) BODLÄNDER.

C. Schall, *Zur Elektrolyse der Benzoësäure.* Es wurde durch einen Strom von 100 Volt eine Lsg. von Natriumbenzoat in geschm. Benzoës. elektrolysiert. Es bildet sich dabei neben anderen Prodd. auch *Diphenyl.* Es entstehen also bei der Elektrolyse aromatischer SS. ebenso wie bei der Elektrolyse von aliphatischen SS. KW-stoffe. (Z. für Elektrochemie **6**. 102—3. 27/7. [27/5.*] VI. Hauptversammlung Göttingen.) BODLÄNDER.

G. Mazzara, *Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Alkyloxybenzoate* (vgl. MAZZARA und ZANARDI, Gaz. chim. ital. **26**. II. 399; C. **97**. I. 38 und PERATONER, Gaz. chim. ital. **28**. I. 197; C. **98**. I. 1051). Während Phenolacetate und Benzoate, sowie Oxybenzoës. mit Sulfurylchlorid nicht reagierten, verhielten sich die Alkyloxybenzoate gegen SO_2Cl_2 wie Phenole, d. h. sie lieferten Chlorprodd.

Äthylsalicylat. Ein Gemisch von 112 g Salicyls., 200 g absolutem A. und 20 g konz. H_2SO_4 wird 4 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. — *5-Chlorsalicylsäureäthylester*, $C_6H_3Cl \cdot OH \cdot COOC_2H_5$. B. Bei der Einw. von SO_2Cl_2 (20 g) auf Äthylsalicylat (25 g). Aus A. lange, glänzende Nadeln, F. 25°. — *5-Chloräthylsalicylsäureäthylester*, $C_6H_3Cl(OC_2H_5)(COOC_2H_5)$. Bildung. Beim dreistündigen Erwärmen von 5-Chlorsalicylsäureäthylester mit KOH und C_2H_5J bei Ggw. von absol. A. im Einschmelzrohr. Krystallinische M., bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüssigend, Kp_{25}. 226°. — *5-Chloräthylsalicylsäure*, $C_6H_3Cl(OC_2H_5)(COOH)$. B. Durch Verseifung des 5-Chloräthylsalicylsäureäthylesters mittels einer 40%ig. KOH-Lsg. Aus verd. A. weiße, glänzende Plättchen, F. 118°.

Die Konstitution des 5-Chlorsalicylsäureesters ergiebt sich I. aus seinem Verhalten gegen alkoh. NH_3 und II. aus seinen Verseifungsprodd. Im ersten Fall entsteht das *5-Chlorsalicylamid*, $C_6H_3Cl \cdot OH \cdot CO \cdot NH_2$, F. 223,5—224° (s. SMITH und MACCHALL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1225), im zweiten Falle *5-Chlorsalicylsäure*,

F. 172°. Den von SMITH und MACCHALL (l. c.) für den 5-Chlorsalicylsäureester angegebenen F. 110° (statt 25°) hält Vf. für falsch, zumal auch eine Vergleichung der Methyl- und Äthylchlorsalicylsäureester zeigt, dafs im allgemeinen die Äthylester flüssig sind, resp. niedriger schmelzen, als die entsprechenden Methylester (Gaz. chim. ital. **29**. I. 340—47. 3/6. [5/4.] Chem. Univ.-Inst. Parma.) ROTH.

G. **Mazzara**, *Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Äthyl-3-oxybenzoat* (vgl. vorst. Ref.). Während in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von PERATONER (Gaz. chim. ital. **28**. I. 197; C. **98**. I. 1051) bei der Einw. von SO_2Cl_2 auf Salicylsäureester nur ein Chlorprod., der 5-Chlorsalicylsäureäthylester, entstand, lieferte unter den gleichen Bedingungen der *m-Oxybenzoësäureester* zwei isomere Monoxychlorderivate, den 6-Chlor-3-oxybenzoësäureäthylester, $C_6H_3OH \cdot Cl \cdot COOC_2H_5$, und ein Chlor-3-oxybenzoësäureäthylat, $C_6H_3OH \cdot Cl \cdot COOC_2H_5 \cdot H_2O$. Die Konstitution des letzteren, das Vf. in Form seines Hydrats erhielt, liefs sich noch nicht ermitteln. Vf. nimmt an, dafs dieser Ester (und ebenso das entsprechende Methylat) das W. chemisch gebunden enthält, indem bei der Addition des W. dieses sich in Hydroxyl und H spaltet, und ein Orthoadditionsprod. vom folgenden Typus: $C_6H_3 \cdot OH \cdot Cl \cdot C(OH)(OH)(OC_2H_5)$ bildet. Denn während Verbb. mit Krystallwasser wasserhaltig immer niedriger schmelzen, als wenn sie von ihrem Krystallwasser befreit sind, zeigten die Chlor-m-oxybenzoate in ihrer Hydratform einen höheren F., als wasserfrei.

Experimenteller Teil. *m-Oxybenzoësäureäthylester.* Aus sd. Bzl. glänzende Blättchen, F. 72°, Kp. 295°. Bei der Einw. von 23 g SO_2Cl_2 auf 29 g dieses Esters bildeten sich 21 g 6-Chlor-3-oxybenzoësäureäthylester und 12 g Chlor-m-oxybenzoësäureäthylesterhydrat. *6-Chlor-3-oxybenzoësäureäthylat*, $C_6H_3 \cdot OHCl \cdot COOC_2H_5$, Öl, wurde zu der entsprechenden *6-Chlor-3-oxybenzoësäure*, $C_7H_5ClO_3$, F. 178° [PERATONER und CONDORELLI (Gaz. chim. ital. **28**. I. 197; C. **98**. I. 1053): F. 169—170°] verseift und daraus mittels A. und HCl-Gas wiedergewonnen. *6-Chlor-3-oxybenzoësäuremethylester*, $C_6H_3 \cdot OH \cdot Cl \cdot COOCH_3$. Aus verd. A. grofse, tafelförmige Krystalle, F. 100°. *6-Chlor-3-methoxybenzoësäuremethylester*, $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot Cl \cdot COOCH_3$. 8,5 g des obigen Chloroxybenzoësäuremethylesters werden mit 7 g CH_3J u. 3 g KOH bei Ggw. von CH_3OH erhitzt. Öl, das bei der Verseifung mit 35%ig. KOH die *6-Chlor-3-methoxybenzoësäure*, F. 168—169° (PERATONER und CONDORELLI: F. 160—161°), lieferte. — *Chlor-3-oxybenzoësäureäthylat*, $C_6H_3 \cdot OH \cdot Cl \cdot COOC_2H_5 \cdot H_2O$. Aus verd. A. kleine, weifse Nadeln, F. 58°, ll. in A. und Ä.; zieht an der Luft Feuchtigkeit an, ebenso beim Auflösen in verd. Solvenzien, verliert sein W. beim Erhitzen über seinen F., bei der Behandlung mit Lösungsmitteln, die mit Wasser nicht mischbar sind, etc. Wasserfrei bildet es ein dickes Öl; bei der Verseifung mit KOH liefert es die *Chlor-3-oxybenzoësäure*, $C_6H_3 \cdot OH \cdot Cl \cdot COOH$. Aus Bzl. prismatische Blättchen, F. 156—157°. (Silbersalz, $C_7H_4ClO_3Ag$, krystallinischer, weifser Nd.) — *Chlor-3-oxybenzoësäuremethylat*, $C_6H_3 \cdot OH \cdot Cl \cdot COOCH_3 \cdot H_2O$. Aus A. lange, weifse Prismen, F. 70—71°; wasserfrei schm. es bei 62—65°. — *Chlor-3-methoxybenzoësäuremethylat*, $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot Cl \cdot COOCH_3$. Aus verd. A. glänzende Nadeln, F. 41—42°. — In den Mutterlaugen der 6-Chlor-3-oxybenzoës. fanden sich noch geringe Mengen einer *Säure*, Blättchen, gegen 100° schm., deren Natur noch nicht festgestellt werden konnte. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 371—83. 3/7. [1/5.] Chem. Inst. Parma.) ROTH.

G. **Mazzara**, *Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Alkyl-4-oxybenzoate* (vgl. vorst. Ref.). Vf. ist der Ansicht dafs die Grenze der Chlorierung, die B. von Mono-, resp. Di-etc.-Chlorprodd. der Alkylphenolate und -oxybenzoate mittels Sulfurylchlorid, mehr von der Stellung der Substitutionsgruppen, als von deren Natur bedingt ist.

Experimenteller Teil. In Gemeinschaft mit **A. Roland**. I. Einwirkung

von 1 Mol. SO_2Cl_2. *5-Chlor-4-oxybenzoësäuremethylester*, $C_6H_2 \cdot OH \cdot Cl \cdot COOCH_3$. B. Beim Mischen von 10,5 g p-Oxybenzoësäuremethylester mit 9,7 g SO_2Cl_2. Aus verd. A. glänzende, weifse, nadelförmige Krystalle, F. 107°. Liefert bei der Verseifung *3-Chlor-p-oxybenzoësäure*, F. 169—170° [LÖSSNER, (J. pr. Chem. [2] **13**. 432); PELTZER, (LIEBIG's Ann. **146**. 286): 187,5—188°, KASSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 2192): 164—165°], die ihrerseits (1 Mol.) beim Erhitzen im Einschmelzrohr mit 2 Mol. KOH u. 2 Mol. CH_3J bei Ggw. von CH_3OH in *3-Chloranissäuremethylester*, $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot Cl \cdot COOCH_3$, übergeht. Dieser Ester (aus verd. A. weifse, glänzende Krystalle, F. 93—94°) läfst sich zur *3-Chloranissäure*, F. 214,5—215°, von SCHALL u. DRALLE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2529) verseifen. — *3-Chlor-4-oxybenzoësäureäthylester*, $C_6H_3 \cdot OH \cdot Cl \cdot COOC_2H_5$. Aus verd. A. Nadeln, F. 77—78°. — II. Einwirkung von 2 Molekülen SO_2Cl_2. *3,5-Dichlor-4-oxybenzoësäureäthylester*, $C_6H_2 \cdot OH \cdot Cl_2 \cdot COOC_2H_5$. B. Beim Mischen von 25 g p-Oxybenzoësäureäthylester mit 41 g SO_2Cl_2. Aus verd. A. kleine, weifse, nadelförmige Krystalle, F. 116°, l. in Bzl. u. PAe. Bei der Verseifung entsteht die *3,5-Dichlor-4-oxybenzoësäure*, $C_7H_4Cl_2O_3$, F. 257—258,5° [LÖSSNER (l. c.): F. 255—256°, ZINCKE (LIEBIG's Ann. **261**. 250): 259—260°]. — *3,5-Dichlor-4-oxybenzoësäuremethylester*, $C_6H_2 \cdot OH \cdot Cl_2 \cdot COOCH_3$. Aus verdünntem A. weifse, glänzende Nadeln, F. 121° (ZINCKE: F. 121—122°). Mit Acetylchlorid liefert der Ester ein *Acetylderivat*, F. 70—71° (ZINCKE: F. 68—69°). — Zum Schlufs stellt Vf. in einer Tabelle die durch die Einw. von SO_2Cl_2 auf Alkyloxybenzoate erhaltenen Prodd. zusammen. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 383—89. 3/7. [10/5.] Chem. Univ.-Inst. Parma.) ROTH.

A. Piccinini, *Studien, betreffend die Konstitution der Alkaloide des Granatbaumes.* (Gaz. chim. ital. **29**. I. 408—20. — C. **99**. I. 1292.) ROTH.

Emile Leroy, *Über einige Alkaloide des Opiums.* (Vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1107; C. **99**. I. 1244.) I. *Codeïn*, $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_2O$: Die Verbrennungswärme beträgt 2325,8 Cal. (konstantes Volum), 2327,7 Cal. (konstanter Druck), die Hydratationswärme:

Codeïn + H_2O (flüssig)	= Codeïnhydrat · · · · ·	+2,23 Cal.
Codeïn + H_2O (fest)	= Codeïnhydrat · · · · ·	+0,67 „

Die Bildungswärme beträgt für krystallisiertes Codeïn +94,4 Cal., für wasserfreies Codeïn +92,2 Cal., die Lösungswärme (1 Mol. Codeïnhydrat, gel. in ungefähr 50 l W. von 15°) —0,68 Cal. Die Neutralisationswärme (wasserfreies Codeïn, gel. in 1 Äquivalent HCl, verd. zu 10 l W. von 16°) beträgt für festes Codeïn +9,27 Cal., und daraus berechnet für gel. Codeïn +7,72 Cal. Ein zweites Äquivalent S. entwickelt nur +0,08 Cal. Eine verd. Lsg. des Chlorhydrats, mit der äquivalenten Menge KOH behandelt, entwickelt +5,80 Cal.; die Verdrängung des Codeïns ist eine vollständige, nicht aber die durch NH_3. Die Wärmeentw. beträgt in diesem Falle nur 4,06 Cal. Die Lösungswärme des Codeïnchlorhydrats, $CodHCl \cdot 2H_2O$, in W. von 17° beträgt —7,79 Cal., die des wasserfreien Salzes 3,67 Cal. Daraus folgt die Hydratationswärme:

CodHCl + $2H_2O$ (flüssig) · · · · · · · ·	+4,72 Cal.
CodHCl + $2H_2O$ (fest) · · · · · · · · · ·	+1,60 „

und die Bildungswärme des wasserfreien Salzes zu +29,74 Cal.

II. *Thebaïn*, $C_{19}H_{21}NO_3$: Die Verbrennungswärme beträgt 2439,9 Cal. (konstantes Volum), 2441,8 Cal. (konstanter Druck), die Bildungswärme +74,6 Cal. Die Neutralisationswärme (durch 1 Äquivalent HCl verd. zu 10 l W. von 20°) beträgt für festes Thebaïn +6,93 Cal.; ein zweites Äquivalent S. ruft keinen thermischen Effekt hervor. Das Thebaïnchlorhydrat, $TbHCl \cdot H_2O$, entwickelt in W. von 20° (1 Mol. in

10 l) eine Lösungswärme von —5,21 Cal., das wasserfreie Salz eine solche von +0,02 Cal. Hieraus folgt die Hydratationswärme:

TbHCl + H_2O (flüssig) . . . . +5,23 Cal.
TbHCl + H_2O (fest) . . . . +3,67 „

und die Bildungswärme des festen Chlorhydrats zu +24,31 Cal.

III. *Papaverin*, $C_{21}H_{21}NO_4$: Die Verbrennungswärme beträgt 2477,2 Cal. (konstantes Volum), 2478,8 Cal. (konstanter Druck), die Bildungswärme +131,9 Cal. Bei der Neutralisation krystallisierten Papaverins mit 1 Äquivalent HCl, gel. in 10 l W. von 18°, entwickeln sich +4,15 Cal.; das zweite Äquivalent HCl ruft keine weitere Wärmeentw. hervor. Auf Zusatz von NH_3 zu einer Lsg. des Chlorhydrats scheidet sich das Alkaloid als Öl aus, welches erst nach sehr langer Zeit krystallinisch wird; diese Fällung durch NH_3 entwickelt +7,04 Cal., woraus folgt:

Papaverin ölig = Papaverin krystallinisch . . . . +1,26 Cal.

Das Papaverinchlorhydrat krystallisiert wasserfrei, seine Lösungswärme (in 15 l W. von 18°) beträgt —4,93 Cal., die Bildungswärme des festen Salzes +26,48 Cal.

IV. *Narkotin*, $C_{22}H_{23}NO_7$: Die Verbrennungswärme beträgt 2643,8 Cal. (konstantes Volum), 2644,8 Cal. (konstanter Druck), die Bildungswärme +223,5 Cal. Die Neutralisationswärme für 1 Äquivalent HCl, verd. zu 10 l W. von 16°, beträgt +2,33 Cal.; ein zweites Äquivalent HCl entwickelt +0,03 Cal. Das Narkotinchlorhydrat krystallisiert mit $2^1/_2$ Mol. W. Das trockene Salz besitzt eine Lösungswärme (gel. in 15 l W. von 18°) von —1,99 Cal. und eine Bildungswärme von +21,72 Cal. — Nach ihrer Basizität geordnet, bilden die Alkaloide des Opiums folgende Reihe: Codeïn, Morphin, Thebaïn, Papaverin, Narkotin. Von diesen rötet Codeïn Phenolphtaleïn und Lackmus, die folgenden drei nur Lackmus, und das Narkotin schliefslich auch diesen nicht mehr. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 220—23. [24/7.*].) Düsterb.

A. Panormow, *Die Nomenklatur der Albumine des Eiweifses* (vgl. **98**. II. 487). Frühere und neuere Unterss. des Vf.'s zeigen, dafs die Eier verschiedener Vögel verschiedene Albumine liefern. Vf. schlägt daher vor, aus historischen Rücksichten dem aus $(NH_4)_2SO_4$-Lsgg. leicht krystallisierenden Albumin aus Hühnereiweifs den Namen „Albumin" zu lassen, das von ihm entdeckte andere Albumin aus Hühnereiweifs „Albuminin" zu nennen und für die anderen Albumine je nach steigender Löslichkeit in $(NH_4)_2SO_4$ an den zoologischen Vogelnamen die Endungen „in", „inin", resp. „inidin" anzuhängen. So wäre das amorphe, in $(NH_4)_2SO_4$ wl. Albumin aus Taubeneiern „Columbin", das andere krystallisierende, ll. „Columbinin" zu benennen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 555—56. 23/7. [16/5.] Kasan. Physiol. Univ.-Lab.) Dauge.

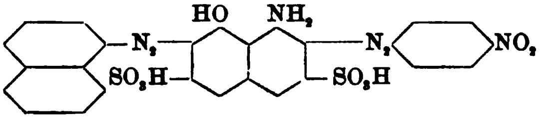
A. Panormow, *Einwirkung von verdünnten Säuren, Alkohol und Erwärmen auf Albumin.* Vf. bezieht sich in der Abhandlung auf eine Broschüre von ihm und Worms (Kasan 1899). — Bei der Dialyse des Albumins in 0,05—0,5%ige Lsgg. von HCl, HBr, H_3PO_4, $H_4P_2O_7$ und HPO_3 bei Zimmertemperatur bildet sich bei HPO_3 ein Nd., bei den übrigen SS. Lsgg. Letztere zeigen aber verschiedenes optisches Drehungsvermögen, welches beim Erwärmen bis auf 100° noch vergröfsert wird. Analysen zeigen, dafs sowohl bei der Dialyse in der Kälte, als auch beim Erwärmen sich Verbb. von Albumin mit den SS. von derselben Zus. bilden. Die Änderung des Drehungsvermögens kann also nur von Poli- oder Depolimerisation herrühren. Aufser durch das Drehungsvermögen unterscheiden sich diese polymeren Verbb. noch durch verschiedene Löslichkeit in W. und dadurch, dafs aus den in der Kälte entstandenen Verbb. das krystallisierte Ausgangsalbumin sich durch Reduktion regene-

rieren läfst, aus den bei 100° entstandenen Verbb. aber eine amorphe Verb., jedoch von derselben Zus., entsteht.

Aus den HCl-Derivaten läfst sich die empirische Formel $C_{358}H_{472}N_{88}O_{82}S_{2}(HCl)_{5}$ berechnen; aus den HBr-Verbb. Alb·$(HBr)_{8}$[Alb· = $C_{358}H_{472}N_{88}O_{82}S_{2}$]; mit H_3PO_4 bildet sich je nach der Konzentration der Säure Alb·2H_3PO_4, Alb·3H_3PO_4, Alb·4H_3PO_4; analog entsteht Alb·3, resp. 7$H_4P_2O_7$; beim Erwärmen beider letzterer Verbb. in 0,2, resp. 0,5%ig. $H_4P_2O_7$ entstehen Alb·4H_3PO_4, resp. Alb·5H_3PO_4. — Dialysiertes Albumin, im Vakuum verdichtet oder bei 100° koaguliert, oder Alb., mit A. und Ä. gefällt, haben, bei 100° im H-Strom getrocknet, verschiedene Eigenschaften, aber gleiche, obiger Formel entsprechende Zus. Vf. hält obige Formel vielleicht nur für angenähert genau, jedoch vieles in knapper Form erklärend. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 556—60. 23/7. [16/5.] Kasan. Physiol. Univ.-Lab.) DAUGE.

Arnold Voswinkel, *Der Indigo und seine Synthese.* Vf. giebt eine historische Übersicht über die Synthesen des Indigo und bespricht insbesondere die neueste Patentanmeldung der Badischen Anilin- und Sodafabrik, nach welcher Indigo erzeugt wird durch Kondensation von Anthranils. mit mehrwertigen Alkoholen der Fettreihe, z. B. von Glycerin bei Ggw. von Alkali. Nach Vf. bildet diese Synthese die Grundlage der fabrikmäfsigen Darst. des Indigo. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **9**. 174—83.) MÜHLERT.

Ch. Gassmann, *Neue Farbstoffe.* Daraus sei nur erwähnt das Säure-Schwarzblau N (Kalle), welchem die Formel:



zukommt. (Mon. scient. **4**. [13] II. 493—95. Juli.) MÜHLERT.

L. Pesci, *Sulfid und Hyposulfit des Merkurophenyls.* I. Sulfid des Merkurophenyls, $(C_6H_5Hg)_2S$. B. Eine Lsg. von Merkurophenylacetat in ammoniakalischem Ammoniumacetat wird mit einem Schwefelalkali oder mit H_2S behandelt. Amorphes, weifses Pulver, unl. in W. und A., l. in Chlf., CS_2; beim Verdampfen seiner Lsg. in CS_2 setzen sich dünne Nadeln ab, l. in CS_2, die sich nach kurzer Zeit gelb färben u. jetzt nur zum Teil in CS_2 sich lösen. Beim Erhitzen mit A. am Rückflufskühler zerfällt es in HgS und Merkurodiphenyl, $(C_6H_5)_2Hg$, Nadeln, F. 121—122°. — II. Hyposulfit des Merkurophenyls, $(C_6H_5Hg)_2S_2O_3$. B. Durch Einw. von 1 Mol. Natriumhyposulfit auf eine Lsg. von 2 Mol. Merkurophenyl in ammoniakal. Ammoniumacetat. Weifser, amorpher Nd., unl. in den gewöhnlichen Solvenzien, l. in konz. HCl, zers. sich in Merkurodiphenyl schon beim Stehen seiner Lsg. in wss. Natriumhyposulfit. — Zum Schlufs hebt Vf. die theoretische Bedeutung hervor, die in der B. von Merkurodiphenyl aus obigen beiden Merkurophenylverbb., $(C_6H_5Hg)_2S$ und $(C_6H_5Hg)_2S_2O_3$, liegt, insbesondere auch für das Studium der organischen Quecksilberverbb. des Anilins und der Alkaloide. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 394—99. 3/7. [April.] Königl. Univ. Parma.) ROTH.

Walther Löb, *Über das Verhalten des Eudoxins.* Das Eudoxin, das basische Wismutsalz des Tetrajodphenolphtaleïns (Nosophens), wird durch Natronlauge selbst in der stärksten Verdünnung in das Natriumsalz, durch Salzs. und daher durch künstlichen Magensaft in Nosophen übergeführt. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1899**. Supplementband. 31—35. 28/7. Bonn.) SIEGFRIED.

Physiologische Chemie.

Em. Bourquelot und **H. Hérissey**, *Über die Zusammensetzung des Albumins der Samen des Johannisbrotbaumes; Bildung von Galaktose und Mannose durch Hydrolyse.* Veranlafst durch die sich widersprechenden Angaben von EFFRONT (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 38. 116 u. 309; C. **97**. II. 476. 477 u. 574), MARLIÈRE (La Cellule **13**. 7) und VAN EKENSTEIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 719; C. **98**. I. 35) über die Zus. des Eiweifsstoffes der Samen des Johannisbrotbaumes haben die Vff. die Unters. desselben aufgenommen. Sie erhitzten 230 g frisches (= 100 bis 105 g trockenes) Eiweifs mit 1 l 4%ig. H_2SO_4 im Autoklaven 1—1½ Stunden auf 110°. Nur ⅛—$^1/_7$ des Eiweifsstoffes war nicht gel. worden. Die Lsg. enthielt *d-Galaktose* u. *d-Mannose*, die beide in reinem, krystallinischem Zustande isoliert wurden. Ein neuer Zucker scheint diese beiden nicht zu begleiten. Vielleicht liegt in dem bei der gelinden Hydrolyse ungel. gebliebenen Anteil ein Kohlehydrat vor, das gegen hydrolysierende Mittel weit beständiger ist, als jener Teil, der die beiden genannten Zucker lieferte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 228—31. [24/7.*].) DÜSTERBEHN.

Hans Molisch, *Über das Vorkommen von Indikan im Chlorophyllkorn der Indikanpflanzen.* Das Indikan findet sich in den Laubblättern gewöhnlich im chlorophyllführenden Mesophyll und in der Oberhaut. Der Hauptsitz des Indikans innerhalb der grünen Zelle ist das Chlorophyllkorn. Zum Nachweis des Indikans wird am besten dasselbe durch A.-, Ammoniak- oder Chlf.-Dampf in Indigblau übergeführt. Verschiedene Indikanpflanzen reagieren auf A., Ammoniak und Chlf. verschieden, so dafs für jede Pflanzenart ausprobiert werden mufs, womit die Indikanprobe auszuführen ist. Durch den Nachweis der Ggw. von Indikan in den Chlorophyllkörnern ist zum erstenmal die Anwesenheit eines stickstoffhaltigen Glykosids im Chlorophyllkorn der Indigopflanzen nachgewiesen worden. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **17**. 228—33. 26/7. [29/6.] Graz. Pflanzenbiolog. Inst. d. deutschen Univ.) SIEGFRIED.

Armand Gautier, *Vorkommen von Jod in ansehnlicher Menge in allen chlorophyllhaltigen Pflanzen der Klasse der Algen und in den Schwefelbakterien.* Aus den Ergebnissen der vorliegenden Unters. geht hervor, dafs das Jod ein ständiges Element des Protoplasmas der chlorophyllführenden Meerwasser- und Süfswasseralgen ist, doch kommt es in den letzteren in geringerer Menge vor. Während sich in 100 Tln. trockener Meeresalgen durchschnittlich 60 mg J finden, trifft man das Jod in Süfswasseralgen nur in einer Menge von 0,25—2,4 mg. Die bakterienartigen Algen der Schwefelquellen, die chlorophyllfrei sind und sich in ihrer Lebensweise von den anderen Algen beträchtlich unterscheiden, stehen mit ihrem Jodgehalte von 36 mg auf 100 g Trockengewicht in der Mitte zwischen den Süfswasser- u. Meerwasseralgen. Die mkr. Algen, besonders die des Meerw. und die, welche die Flechten bewohnen, scheinen besonders reich an Jod zu sein. Wie für die Pilze, ist auch für die chlorophyllfreien Algen (mit Ausnahme der Schwefelbakterien) Jod kein notwendiger Bestandteil; sie enthalten wenigstens sehr oft nur ganz geringe Mengen dieses Halogens. Demnach scheint das Jod, welches immer in chlorophyllhaltigen Algen vorhanden ist und oft in den farblosen u. zur Assimilation der CO_2 unfähigen Algen fehlt, wenn nicht ein Bestandteil des Chlorophyllpigmentes dieser Algen selbst, so doch wenigstens des Reserverprotoplasmas zu sein und sich dort in Form einer zugleich phosphor- und jodreichen Nucleïnverb. vorzufinden. Das Gleiche gilt jedoch nicht von den geringen Jodmengen der Pilze und den Spuren von Jod, die man in höheren Gewächsen, wie Tabak und Kresse, antreffen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 189—94. [24/7.*].) DÜSTERBEHN.

Hans Koeppe, *Die Volumänderungen roter Blutscheiben in Salzlösungen.* Vf. wirft HAMBURGER (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1898**. 317) vor, daſs er die Dissociation der Salze nicht berücksichtigt, Kochsalzlösungen verwendet, für welche die roten Blutscheiben nicht absolut undurchgängig sind, und daſs die berechneten Werte mangelhaft übereinstimmen. Der Umstand, daſs die Gleichung: Osmotischer Druck des Zellinhaltes gleich dem Volum mal Konzentration gleich konstant, nicht gilt, erklärt sich vielleicht dadurch, daſs die Zahl der in den Blutkörperchen enthaltenen Mole nicht dieselbe bleibt. Es lieſse sich eine Abnahme der absoluten Zahl der Mole in den Blutscheiben durch die Annahme erklären, daſs die Wand der Blutscheiben zwar für die neutralen Moleküle, nicht aber für die aus diesen durch Dissociation entstehenden Ionen durchgängig sei. Ferner ist das mit dem Hämatokrit gemessene Volum nicht mit dem Volum des Zellinhaltes identisch. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1899**. 504—17. 28/7.) SIEGFRIED.

A. Liversidge, *Der blaue Farbstoff in Korallen (Heliopora coerulea) u. anderen tierischen Organismen.* Der Farbstoff der blauen Koralle wird isoliert, indem man das Calciumcarbonat in Salzs. löst und dann mit absol. A. extrahiert. Auſserdem sind gute Lösungsmittel für den Farbstoff Ameisens., h. Eg. und Milchs. Es wird das Verhalten des Farbstoffes gegen Alkohole, KW-stoffe, organische u. anorganische SS., Alkalien, aromatische Verbb., Salze und andere Reagenzien untersucht. Der Vergleich mit anderen blauen tierischen Farbstoffen, einschlieſslich der Gallenfarbstoffe, ergiebt abweichendes Verhalten des Korallenfarbstoffes. Krystallisierte Prodd. konnten weder beim Eindampfen der Lsgg., noch auf anderem Wege aus dem Farbstoff erhalten werden. (Chem. News **80**. 29—31. 41—43. 21/7. 28/7.) BODLÄNDER.

Wilh. Caspari, *Ein Beitrag zur Frage nach der Quelle des Milchfettes.* Wenn es auch feststeht, daſs der Fettgehalt der Milch durch reichliche Eiweiſszufuhr in der Nahrung gesteigert wird, ist es doch nicht erwiesen, daſs die zugeführten Eiweiſsstoffe auch die direkten Bildner des Milchfettes sind. — Nachdem zunächst am Hunde festgestellt war, daſs aus Jodalkali und Fett der Nahrung kein Jodfett im Körper gebildet wird, wurde geprüft, ob verfüttertes Jodfett, 1°/₀iges Jodsesamöl, in die Milch übergeht. Es lieſs sich nachweisen, daſs ein beträchtlicher Teil des Milchfettes aus dem Fette der Nahrung stammt. Als nach einer längeren Fütterungsperiode mit Jodfett dieses durch Schmalz ersetzt wurde, fand sich doch Jodfett in der Milch, weshalb anzunehmen ist, daſs auch Fett aus dem Fettbestande des Körpers in die Milch übergeht. Auch wenn die Jodfett enthaltende Nahrung fettarm, aber kohlehydratreich war, ging Jodfett in die Milch über. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1899**. Supplementband. 267—80. 28/7. Berlin. Tierphysiol. Inst. d. landwirtschaftl. Hochschule.) SIEGFRIED.

M. Lewandowsky, *Mitteilungen zur Atmungslehre.* I. *Versuche zur Kenntnis der Wirkung des Diacetylmorphins (Heroïns).* Das Heroïn setzt die Erregbarkeit des Atemzentrums in spezifischer Weise herab, sowohl reflektorischen als automatischen Reizen gegenüber. Im einzelnen lieferten die Versuchen an Kaninchen Resultate, welche mit denen von DRESER (PFLÜGER's Arch. **72**. 485) im Widerspruch stehen. Das Heroïn wird bei Husten und Dyspnoe therapeutisch verwendet werden, jedoch wird durch das Heroïn zwar das subjektive Befinden gebessert, dafür der objektive Zustand verschlechtert, weil es nur ausgleichende und heilsame Rkk. des Organismus beseitigt. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1899**. 560—65. 28/7. Berlin. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Richard von Zeynek, *Neue Beobachtungen und Versuche über das Methämoglobin u. seine Bildungsweise.* Durch spektrophotometrische Unters. der alkal. Lsgg.

von krystallisiertem Methämoglobin wurde festgestellt, daſs das Methämoglobin ein optisch gut charakterisiertes Individuum ist. — Vf. beobachtet, daſs bei der Überführung von Hämoglobin durch Ferricyankalium Sauerstoff frei wird. Das Oxyhämoglobin zers. sich unter dem Einflusse des Ferricyankaliums zunächst in Hämoglobin und freien Sauerstoff. An Stelle des Sauerstoffes rücken andere Atome oder Atomgruppen ein, welche dem Körper den Charakter einer schwachen S. verleihen, denn durch Zusatz von wenig Alkali werden die Farbe und das Spektrum der wss. Lsg. verändert. Auch bei der B. des Methämoglobins aus Oxyhämoglobin durch Kaliumpermanganat wird Sauerstoff frei, nicht bei der B. durch Natriumnitrit. (Arch. Anat. Phys. [His-Engelmann]. Physiol. Abt. **1899**. 460—90. 28/7. Tübingen. Physiol.-chem. Inst.) Siegfried.

G. Hüfner, *Nachträgliche Bemerkungen zu Dr. v. Zeynek's Versuchen, welche die Bildung des Methämoglobins betreffen.* Das Oxyhämoglobin giebt, wie die Verss. Zeynek's u. eigene Verss. des Vf.'s zeigen, bei der Behandlung mit Ferricyankalium nicht 1 Atom, sondern 1 Mol. Sauerstoff ab. Deshalb ist die Vermutung Hoppe-Seyler's, daſs das Methämoglobin durch Entziehung nur eines Teiles des locker gebundenen Sauerstoffs aus dem Oxyhämoglobin entstehe, nicht begründet. — Salzsaures Hydroxylamin, also ein Reduktionsmittel, führt rasch Oxyhämoglobin in Methämoglobin über, während freies Hydrazinhydrat kein Methämoglobin zu bilden vermag. Während dies Oxyhämoglobin zunächst zu Hämoglobin reduziert, zers. ein Überschuſs desselben das Hämoglobin unter B. von Hämochromogen. Weil das Hämoglobin durch dieses Reduktionsmittel in Eiweiſs u. den eisenhaltigen Farbstoff zerlegt wird, ist es wahrscheinlich, daſs diese beiden Komplexe im Hämoglobin durch Sauerstoff zusammengehalten sind. (Arch. Anat. Phys. [His-Engelmann]. Physiol. Abt. **1899**. 491—99. 28/7.) Siegfried.

Immanuel Munk und **Max Lewandowsky**, *Über die Schicksale der Eiweiſsstoffe nach Einführung in die Blutbahn.* Im Widerspruch zu Neumeister's (Sitzungsber. d. physikal.-medizin. Ges. in Würzburg **1889**. 64) Angaben beobachten Vff., daſs in Soda gel. Caseïn, Kaninchen bis zu 2,4 g pro Kilogramm Körpergewicht intravenös eingeführt, bis auf einen kleinen Bruchteil im Körper zurückbehalten und verwertet wird. Ebenfalls im Gegensatze zu Neumeister's Befunden wird genuines Eieralbumin, intravenös injiziert, beim Kaninchen zu 54%, beim Hunde zu 82% verwertet. Ebenso wurden zum bei weitem gröſsten Teile im Körper zurückbehalten intravenös injiziertes Acidalbumin und Alkalialbuminat, sowie Nukleoproteïd. Somit bestehen die Unterschiede zwischen genuinen und veränderten Einweiſsstoffen im Gegensatz zu Neumeister nicht. Es ist daher auch kein Bedürfnis für den Körper vorhanden, vor dem Eindringen unveränderten Caseïns geschützt zu werden, was nach Neumeister durch die Labgerinnung erreicht werden soll. (Arch. Anat. Phys. [His-Engelmann]. Physiol. Abt. **1899**. Supplementband. 73—88. Berlin. Physiolog. Inst. der Univ.) Siegfried.

Bernhard Bendix, *Ein Stoffwechselversuch beim atrophischen Säugling.* Die N-Resorption war bei einem vier Monate alten atrophischen Kinde gegenüber der beim normalen nicht bedeutend herabgesetzt, während die Fettausnutzung eine verhältnismäſsig sehr geringe (59%) war. (Arch. Anat. Phys. [His-Engelmann]. Physiol. Abt. **1899**. Supplementband. 206—17. 28/7.) Siegfried.

Oechsner de Coninck, *Über die Ausscheidung des Stickstoffes und Phosphors bei den Säuglingen.* Veranlaſst durch die Abhandlung von A. Keller (Z. klin. Med. **36**. 49; C. **99**. I. 54) teilt Vf. seine diesbezüglichen Unterss. mit, die er in den Jahren 1892 u. 1893 bei mit Frauenmilch ernährten Säuglingen angestellt hat. Die

von KELLER erhaltenen Zahlen stimmen mit den seinigen fast genau überein. Das Mengenverhältnis des ausgeschiedenen Gesamt-N zur ausgeschiedenen Phosphorsäure (P_2O_5) schwankt in 12 Bestimmungen von 1:5,2 bis 1:11 und beträgt im Mittel 1:7,41. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 223—24. [24/7.*] Montpellier. Chem. Inst. d. Fakultät der Wiss.) DÜSTERBEHN.

R. Nikolaides, *Über den Fettgehalt der Drüsen im Hungerzustande und über seine Bedeutung.* Nach Ansicht des Vf.'s ist das Fett, das im Hungerzustande in den Drüsen gefunden wird, nicht aus dem subkutanen Gewebe in die Drüsen eingewandert, sondern in den Drüsen selbst aus dem Eiweifs des Protoplasmas entstanden. Hierfür spricht die typische Verteilung der Fettgranula im Körper der Zellen, ferner der Umstand, dafs die Fettgranula in einigen Drüsen, welche Eiweifs- und Schleimzellen enthalten, wie die Glandula submaxillaris beim Hunde, nur in den Eiweifszellen vorkommen, und schliefslich die Beobachtung, dafs Tiere, welche durch Hunger sterben, in den Drüsenzellen wenig oder gar kein Fett enthalten, während die Drüsenzellen dafür sehr viel leere Räume zeigen; hier ist auch das Drüsenfett verbraucht worden, nachdem es in die Organe, wo die Lebensprozesse sich abspielen, gewandert ist. Die Bedeutung des Drüsenfettes liegt darin, dafs es in den Drüsen gebildet wird, um dem Körper dort, wo er es braucht, zur Verfügung zu sein. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1899**. 518—23. 28/7. Athen. Physiol. Inst. d. Univ.) SIEGFRIED.

H. Friedenthal und **M. Lewandowsky**, *Über das Verhalten des tierischen Organismus gegen fremdes Blutserum.* Das Blutserum derselben Spezies erwies sich gegenüber dem Blute eines anders geschlechtlichen Tieres weder globulizid, noch bewirkte es bei intravenöser Injektion Vergiftungserscheinungen; es wurde auch nach der Injektion des Blutserums kein Eiweifs im Harne ausgeschieden. Hingegen wirkt das Serum eines Tieres in der Blutbahn eines Tieres von anderer Spezies giftig. Diese Giftigkeit des Serums wird durch Erhitzen desselben auf 58—60° aufgehoben; das so entgiftete Serum läfst sich Tieren anderer Spezies intravenös injizieren, ohne dafs Störungen oder Eiweifsausscheidung im Harne eintreten. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1899**. 531—45. 28/7. Speziell-physiol. Abtlg. des physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Nocht, *Über Abwasserbeseitigung und -reinigung in einigen englischen Städten.* Vf. beschreibt die auf einer Reise durch England besichtigten Anlagen zur Beseitigung und Reinigung des Abwassers, unter denen besonders von ersteren das SHONE'sche System, von letzteren das Septic-Tank-Verf. und das sogen. DIBDIN'sche Verf., beruhend auf Ausfaulung, bezw. intermittierender Filtration, eine Rolle spielen. Sein Urteil geht dahin, dafs unter den sogen. biologischen Verff. das DIBDIN'sche Verf. (intermittierende Filtration in Koksbetten), das einfachste und zuverlässigste zu sein scheint. Die Vorbehandlung der Abwässer in einem Septic-Tank scheint durchaus nicht für alle Fälle nötig und empfehlenswert, sondern bildet vielmehr gewifs unter Umständen eine überflüssige, wenn nicht schädliche Komplikation des Verf. (Hygien. Rdsch. **9**. 649—69. 1/7. Hamburg.) PROSKAUER.

O. Rössler, *Gesundheitsgefährliche Unterkleidung.* Bei einem Manne hatte sich durch Tragen neuer Unterkleider ein fortwährendes Jucken der Haut gezeigt; schliefslich waren Ausschläge auf Brust und Rücken entstanden. Diese Erkrankung konnte auf einen Gehalt des Stoffes an SO_2 und H_2SO_4 — infolge des Bleichens — zurückgeführt werden. (Arch. der Pharm. **237**. 391—92. 25/7. [11/6.] Baden-Baden.) v. SODEN.

Ludwig Schwab, *Vergleichende Prüfungen über die Desinfektionskraft einiger Anytolpräparate. Metakresol-, Jod- und Eukalyptolanytol* (vgl. Löffler, Apoth.-Ztg. **13**. 185; C. **98**. I. 954) wurden hinsichtlich ihrer abtötenden Wirkung auf Milzbrandsporen (10%ige Legg.) u. auf vegetative Bakterien (Staphyloc. pyogen., Bac. Diphther., Bac. pyocyan., Vibr. choler. as., 1—2%ige Legg.) untersucht, wobei sich das Metakresolanytol durch bemerkenswerte antibakterielle Eigenschaften auszeichnete. (Pharm. Ztg. **44**. 514—15. 22/7. Würzburg.) v. Soden.

Otto Hehner u. W. P. Skertchly, *Die Bestimmung der Pentosane bei Untersuchung von Nahrungsmitteln.* Während über den Gehalt von Futtermitteln an Pentosanen schon zahlreiche Analysen vorliegen, finden sich über das Vorkommen furfurolbildender Substanzen in menschlichen Nahrungsmitteln nur vereinzelte Daten vor. Vff. haben in den nachstehenden Prodd. nach der in König's Unters. landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe 1898 S. 225 beschriebenen Methode folgende Gehalte an Pentosanen gefunden:

	Pentosan Prozente	Rohfaser Prozente	Wasser Prozente
Mehl von schwarzem Senf	3,03	2,94	
Mehl von weifsem Senf	3,33	3,83	
Schalen von weifser Senfsaat	7,30	7,01	
Senfkleie	9,52	10,95	
Roher Kaffee	2,86	—	
Reiner gebrannter Kaffee	2,50	7,36	
Kaffee mit 32% Cichorie	2,71	—	
Beste hochgetrocknete belgische Cichorienwurzel	5,14	5,47	5,51
Dieselben 5 Minuten geröstet	5,55	6,57	6,17
„ 10 „ „	5,16	6,87	3,95
„ 15 „ „	4,80	8,67	3,73
„ 23 „ „	5,56	11,50	3,28
Pfefferschalen	10,24	14,68	
Schwarzer Pfeffer	4,58	9,91	
Reiner weifser Pfeffer	1,68	5,54	
Van Houten's Kakao	2,00	6,00	
Cadbury's Kakao	1,82	7,15	
Kakaoschalenpulrer	8,03	11,95	
Agar-Agar	25,92	0,28	
Arrowrot aus St. Vincent	0,51		

Bei der Cichorie steigt durch das Rösten anscheinend der Holzfasergehalt, indem sich Röstprodd. unl. Art bilden, während der Gehalt an Pentosan sich kaum ändert. In vielen Fällen wird die Bestimmung der Pentosane eine bessere Handhabe zur Erkennung fremder Zusätze bieten, wie die Bestimmung der Rohfaser. (The Analyst **24**. 178—83. Juli [3/5.].) Woy.

Dunbar und K. Farnsteiner, *Auszug aus dem Bericht des Hygienischen Instituts über die Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg 1897.* Schlufs. (Rev. intern. falsific. **12**. 111—16. Juli—August. — C. **99**. I. 993.) Woy.

Fälschungen in Belgien, *Auszug aus dem Berichte des Überwachungsdienstes für Fabriken und Handel in Belgien.* Der Bericht stellt eine andauernde, wesentliche Besserung der Verhältnisse auf dem Lebensmittelmarkte fest. Bezüglich der Fleischwaren sucht der Überwachungsdienst vor allem vorbeugend zu wirken. Pferdefleisch darf nur an Stellen verkauft werden, denen Handel mit anderen Fleischsorten verboten ist. Waren aus Pferdefleisch unterliegen dem Deklarationszwange. Die Ver-

wendung von Mehl zu Würsten bedarf noch einer gesetzlichen Regelung, ebenso müfsten bei dem schnell wachsenden Verbrauch für Fleischsäfte, Fleischextrakte, Peptone und dergleichen gewisse Gehaltsnormen festgelegt werden. Dem Lote in Konservebüchsen ist eine erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt worden. Die Unterschiebung von Cottonöl und Arachisöl für Olivenöl, namentlich bei Ölsardinen, hat abgenommen.

Für entrahmte Milch ist ein Deklarationszwang eingeführt worden durch einen bestimmten Anstrich des Verkaufgefäfses. Zentrifugierte Milch ist gegenüber der mit der Hand abgerahmten Milch noch besonders kenntlich zu machen. Milch von tuberkulösen oder mit der Maulseuche behafteten Kühen darf nicht eher in den Handel gebracht werden, als bis sie durch geeignete Mafsregeln völlig unschädlich gemacht ist. Nachdem der Zusatz von Mehl zu Käse streng bestraft wird, haben derartige Betrügereien abgenommen, sind aber noch nicht völlig verschwunden. Während früher Fälschungen von Butter mit Margarine oder der Verkauf dieser als Kuhbutter einen aufserordentlichen Umfang angenommen hatten, gehört nunmehr eine derartige Handlungsweise zu den Seltenheiten. Ebenso selten ist jetzt der Verkauf zu wasserhaltiger Butter. Verfälschung von Schweineschmalz hat nahezu völlig aufgehört, ebenso die Unterschiebung von Pflanzenölen für Olivenöl. Fälschungen von Mehl sind selten geworden. Die früher nicht sehr gut empfohlene belgische Schokoladenfabrikation zeigt eine erhebliche Besserung. Bei Kaffee, der Schönungsverss. ganz besonders ausgesetzt ist, sind Zusätze, wie Vaseline, überhaupt verboten worden, für Glasuren mit Schellack, Fetten u. a. ist der Deklarationszwang eingeführt. Bei Cichorie sind ein übermäfsiger Wasser- oder Sandgehalt, sowie der Verkauf unter täuschenden Phantasienamen unterdrückt worden. Thee spielt in Belgien keine erhebliche Rolle, wird deshalb bisher noch nicht kontrolliert. Auch auf dem Gewürzmarkte ist eine erhebliche Besserung eingetreten. Für Honig, Zuckerwaren, Fruchtgelees ist der Deklarationszwang bei Verwendung geringwertigerer Zuckerarten eingeführt. Auf Wein hat sich bisher der Überwachungsdienst nicht erstreckt. Der Zusatz von künstlichen Süfsstoffen, Glycerin, Salicyls., sowie anderer Konservierungsmittel zu Bier ist gesetzlich streng verboten und ist selten geworden. Hefe mit Mehl- oder Stärkezusatz mufs deklariert werden, ebenso ist die Herstellungsart von Speiseessig kenntlich zu machen. Ganz allgemein hat die Verwendung von Blei und Zink für Gerätschaften, die mit Nahrungsmitteln in Berührung kommen, abgenommen.

Der durch das Gesetz vom 4. August 1890 eingeführte Überwachungsdienst beschäftigt zur Zeit 16 Inspektoren und 35 Analytiker. Bemerkenswert ist, dafs auch in solchen Fällen eine Bestrafung eintritt, wo kleinere Händler unwissentlich und gutgläubig verfälschte Nahrungsmittel verkauft haben. Der Bericht sieht gerade in dieser Mafsregel das beste Mittel, den Bezug nur guter Waren beim Kleinhandel zu sichern. (Rev. intern. falsific. **12.** 116—23. Juli—August.) WOY.

P. de Caluwe, *Fälschungen der Nahrungsmittel in Belgien.* Vf. ergänzt den vorstehenden Bericht durch statistische Daten. Der Überwachungsdienst hat für Belgien eine aufserordentliche Bedeutung gewonnen. So wurden im Jahre 1896 im ganzen 74904 Proben geprüft, von diesen 2020 als verdächtig weiter untersucht und 1339 = 66°/₀ beanstandet, 136 als verdächtig erklärt. Im Jahre 1897 kamen 1921 Proben zur eingehenderen Unters., davon wurden 1345 beanstandet, 130 als verdächtig erklärt, im Jahre 1898 von 1762 Proben 1223 beanstandet u. 117 als verdächtig erklärt. Zu gerichtlicher Verhandlung kam es 1897 in 1581, 1898 in 1762 Fällen. Von 1129 Milchproben erwiesen sich 881 als gefälscht u. 104 verdächtig. Es waren namentlich kombinierte Fälschungen durch gleichzeitige Entrahmung und Wasserzusatz aufzudecken. Von 656 Butterproben des Jahres 1897 waren 420 verfälscht und 68 verdächtig, von 352 des Jahres 1898 waren 265 verfälscht u. 40 verdächtig.

Meist hatte ein Zusatz fremder Fette stattgefunden, weniger oft war übermäfsiger Wassergehalt Grund der Beanstandung. Wegen Butterfälschung erfolgten in beiden Jahren 414 und 246 Verurteilungen, wegen Milchfälschung zusammen 667. Im Prozentsatz aller überhaupt geprüften Butterproben fielen die als mit Margarine verfälscht erkannten Proben seit 1891 von 34—27—21—8% bis auf 7% im Jahre 1896. Die Besserung des Futtermittelhandels hat leider nicht gleichen Schritt gehalten. (Rev. intern. falsific. **12**. 123—26. Juli—August.) WOY.

Fälschungen in Frankreich. *Fälscher vor Gericht.* Es wird mit Genugthuung berichtet, dafs in letzter Zeit mehrere strenge Freiheitsstrafen für Fälschungen von Wein verhängt worden sind, teilweise unter Aufhebung der milden Urteile niederer Instanzen. (Rev. intern. falsific. **12**. 126—27. Juli—August.) WOY.

A. Lam, *Fälschungen in Holland, Bericht über Lebensmitteluntersuchungen im Jahre 1898.* Von 5438 untersuchten Proben wurden 548 = 10,1% beanstandet. Während die Zahl der untersuchten Proben um 40% zugenommen hat, hat sich die Zahl der Beanstandungen nur um 15% vermehrt. Vollmilch. Von 1673 Proben wurden 61 beanstandet. 9—15 einwandfreie Proben dienten als Grundlage für die Beurteilung der Ansprüche, die in jedem Monat an die Marktmilch zu stellen sei. Im Jahresdurchschnitt war der Mindestgehalt 2,91%, der Höchstgehalt 4,53%, der Durchschnittsgehalt 3,62% Fett. Der Mittelwert der Durchschnittsgehalte der letzten vier Jahre weicht mit 3,58% von den Mittelwerten der einzelnen Jahre nur um ± 0,06—0,08% ab.

Die Fettbestimmungsmethode von SMETHAM wurde geprüft und befriedigte. Besonderes Augenmerk wurde auf Bestimmung der unlöslichen Verunreinigungen der Milch gerichtet, die bei reiner Milch unter 10 mg im Liter bleiben. Zur Konservierung der Milchproben für das Laboratorium wird dem Kaliumdichromat vor dem Formaldehyd der Vorzug gegeben, da letzteres Fällungen verursacht. Es wurde wiederum die Beobachtung gemacht, dafs entrahmte Milch mehr fettfreie Trockensubstanz enthält, als die gleiche unentrahmte Milch. Vf. bestätigte diesen Befund durch Bestimmungen der Gefrierpunkte. Er führt ihn auf einen Zuwachs von Albumin zurück und schliefst hieraus weiter, dafs das Albumin in der Milch nicht als im gewöhnlichen Sinne des Wortes gel. vorhanden sein könne. Butter. Das Refraktometer ist als Grundlage einer Butterbeurteilung nur mit grofser Vorsicht zu benutzen. In einer erheblichen Zahl von Fällen hat selbstbereitete Butter die Grenzzahlen für reine Butter wesentlich überschritten. Wird fortgesetzt. (Rev. intern. falsific. **12**. 128—33. Juli—August.) WOY.

Joseph F. Geisler, *Paraffin als Verfälschung von Oleomargarine.* Vf. konnte in einigen Proben von Oleomargarine Paraffin in einer Menge von 5—11,76% nachweisen. Erkennbar wird diese Verfälschung durch die besonders niedrige D. (die $D^{38,4}$. sinkt bis 0,9018 und selbst bis 0,8907) und ferner bei der Bestimmung der REICHERT'schen Zahl. Es trübt sich nämlich die durch Verseifen von 2,5 g Fett mit 20 ccm 80%ig. A., der 1 g KOH gel. enthält, erhaltene alkoh. Seifenlsg. auf Zusatz eines gleichgrofsen Vol. W., wenn 2—3% oder mehr Paraffin vorhanden sind. Geringere Mengen bleiben auf diese Weise verborgen. Durch abwechselndes Erhitzen und Abkühlen der beim Verdünnen getrübten Seifenlsg. kann eine gewisse Menge Paraffin isoliert werden. Der Paraffinzusatz bezweckt nicht, eine Verbilligung des Prod. herbeizuführen, sondern ein homogenes Fettgemisch herzustellen und das allgemeine Aussehen und die Konsistenz der M. zu beeinflussen und butterähnlich zu machen. Vf. bezweifelt, dafs ein derartiger Paraffinzusatz für den Organismus völlig unschädlich ist. Der Abhandlung sind zwei Tafeln mit Reproduktionen von Mikro-

photographien, welche den Paraffinzusatz deutlich erkennen lassen, beigegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 605—8. Juli.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

W. Krüger und **W. Schneidewind**, *Ursachen und Bedeutung der Salpeterzersetzung im Boden.* Bei der Salpeterzersetzung im Boden war der Dünger als keimführendes Medium ohne Bedeutung, da auch dieselbe Menge KNO_3 zerstört wurde, wenn steriler Dünger verabfolgt war. Der Dünger kommt hierfür nur als Nährstoffquelle für die salpeterzers. Bakterien in Betracht. In dieser Hinsicht sind in erster Linie die C-Verbb. des Kotes und Strohes von Bedeutung. Da diese vorzugsweise aus Pentosanen und Holzfasern bestehen, so bieten sie den genannten Organismen eine zusagende Nährquelle. Die durch Extraktion von Stroh erhaltene Holzfaser rief ebenfalls im Boden eine Salpeterzers. hervor, jedoch nicht so schnell, als das Pentosan, ein Zeichen dafür, daſs die Holzfaser den salpeterzersetzenden Organismen eine weniger leicht zugängliche C-Quelle liefert, als das Pentosan. — Ll., schnell zersetzbare C-Verbb., wie Glycerin, Citrate, Laktate, Butyrate, wirkten schneller, als unl., schwer zersetzbare Verbb., diese letzteren daher aber andauernder. Durch Torf wurde eine Salpeterzers. im Boden nicht hervorgerufen. Eine intensive Bodenbearbeitung hatte die Salpeterzers. nicht beeinträchtigt, durch einen verschiedenen Pflanzenbestand wurde der Grad der letzteren nicht verändert, dagegen durch starke Bodenfeuchtigkeit wesentlich gefördert. Die bei Vegetationsverss. übliche Verabreichung von W. begünstigte die Salpeterzers. in nennenswerter Weise nicht. Von groſsem Einflusse auf den Verlauf der Salpeterzerstörung war die Temperatur, ebenso die physikalische Beschaffenheit der Bakteriennährstoffe. Vff. gehen schlieſslich zu der Bedeutung der Salpeterzers. für die Praxis über. (Landw. Jahrbb. 28. 217—52. I. Mittlg. d. bakt. Abtlg. der agrik.-chem. Vers.-Stat. Halle a. S.; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. 499—502. 9/7. Ref. APPEL.) PROSKAUER.

S. Bogdanow, *Schwefelgehalt in Pflanzen.* Die Bestimmung des S-Gehaltes von Pflanzen aus der H_2SO_4 der Asche ist falsch. Es können beim Veraschen groſse S-Verluste eintreten. Hierfür sprechen schon die Zahlen RITTHAUSEN's, welcher in Weizeneiweiſsarten als ungünstigstes Verhältnis vom N zu S 1 : 27 fand, während E. WOLF ca. 1 : 500 aus der Asche gefunden hat. Vf. stellt in mehreren Tabellen Zahlen von WOLF solche von **B. Saleski** gegenüber. Diese letzteren Zahlen stammen aus Verss., welche SALESKI auf Vf.'s Anregung mit verschiedenen Cerealien angestellt hat. Von den drei auf ihre bequeme und praktische Durchführbarkeit untersuchten Methoden von STÖCKHARDT und SCHRÖDER, LIEBIG und CARIUS, wurde als bequemste schlieſslich diejenige von LIEBIG gewählt. Bei geringerem KNO_3-Zusatz als üblich ist die Genauigkeit der Resultate eine gröſsere, und die Methode mit derjenigen von CARIUS gleichwertig. Vf. schlieſst aus den Resultaten der Verss., daſs — 1. der S-Gehalt der Asche nicht einmal ein annäherndes Bild vom S-Gehalt der Pflanze giebt, — 2. Pflanzen bedeutend mehr S enthalten, als dieses auf Grund der WOLF'schen Tabellen angenommen wird, und daher — 3. der H_2SO_4-Gehalt des Bodens eine praktische Bedeutung hat. Vf. weist hin, daſs einzelne Kulturpflanzen, wenigstens was russische Bodenarten anbetrifft, nach H_2SO_4-Düngung einen bedeutend höheren Ertrag lieferten. (Chosjaïn **1898**. No. 51.) (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 31. 471—77. 14/6. Kiew. Agron. Lab. der Univ.) DAUGE.

John Golding, *Zucker als ein Mittel zur Fixierung von Stickstoff und zur Vermehrung des Wachstums von Pflanzen.* Kulturverss. mit Luzerne und Bohnen ergaben, daſs der Zusatz von Zucker das Wachstum erheblich befördert, wenn die

Pflanzen gesunde Wurzelknollen besitzen, daſs aber ohne äuſsere Zufuhr von Stickstoffverbb. Pflanzen, mit verkümmerten, bakterienfreien Knollen sowohl mit als ohne Zucker im Wachstum erheblich zurückblieben. (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 564—66. 30/6. [31/5.*] Nottingham Section.) BODLÄNDER.

Julius Stoklasa, *Über den Einfluſs der Kalidüngung auf die Entwickelung der Zuckerrübe.* Die im Felde ausgeführten Verss. ergaben, daſs das Kaliumsulfat den Rübenertrag wie auch den Zuckergehalt der Wurzel bedeutend hebt, allerdings nicht gleichmäſsig. Jeder reagiert auf die Erhöhung der Zuckerrübenproduktion durch die Düngung mittels Kaliumsulfat verschieden. Mäſsige Chlorkaliumgaben können gleichfalls unter gleichzeitiger Verwendung von entsprechenden Mengen Superphosphat u. Salpeter den Mengenertrag der Zuckerrübe bedeutend steigern, ohne daſs darunter der Zuckergehalt der Wurzel leidet. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **23**. 493—501. Versuchsstat. f. Zuckerindustrie.) HAEFCKE.

P. P. Dehérain, *Herbstkulturen auf Stoppelfeldern. Ihr Wert als Gründünger.* Vor einiger Zeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 59; C. **95**. I. 753) wies Vf. von neuem auf die Vorteile hin, die der Landwirtschaft aus einem gleich nach der Ernte auf den Getreidestoppelfeldern vorgenommenen Anbau einer rasch sich entwickelnden Pflanze, wie Winterwicke und Einpflügen derselben als Gründünger für die nächstjährige Ernte erwachsen. Freilich ist der Erfolg von dem Eintreten reichlicher Ndd. während der Monate August u. September abhängig. Vf. hat in den Jahren 1897/98 auf der landwirtschaftlichen Versuchsstation zu Grignon eine Reihe von Verss. mit Winterwicke in dieser Hinsicht angestellt, die den Vorteil eines solchen Verf. zahlenmäſsig feststellen. So lieferte z. B. ein im Herbst auf diese Weise gedüngter Boden pro Tonne Gründünger im ha rund eine Tonne Kartoffeln Mehrertrag. Die Einpflügung des Gründüngers muſs jedoch im Herbst stattfinden, weil, wenn man damit bis zum Frühjahr wartet, die Umwandlung der organischen, N-haltigen Substanz in Nitrat zu spät erfolgt, als daſs die nächste Ernte daraus noch Nutzen ziehen könnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 139—44. [17/7.*].) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. Giorgis und **U. Alvisi**, *Natürliche und künstliche Puzzolane.* Eine bibliographische Arbeit, deren erster, vorliegender Teil sich über die natürlichen u. künstlichen Prodd. verbreitet, und deren Fortsetzung von den technischen Verss. und den vorhandenen Theorien handeln soll. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 185—263. 4/4. [20/3.].) FROMM.

S. L. Penfield und **H. W. Foote**, *Über die chemische Zusammensetzung des Turmalins.* (Amer. J. Science, SILLIMAN [4] **7**. 97—124; Z. Krystall. **31**. 321—52. — C. **99**. I. 896.) HAZARD.

S. Uroschewitsch, *Über eine Pseudomorphose von Asbest nach Biotit.* Im Stollen eines Bergwerkes im zentralserbischen Dorfe Rudnik fanden sich dichte, thonig kalkige, meist von Limonit überzogene MM., die neben Galenit, Cerussit, Quarzkryställchen auch Asbest enthielten. Der letztere hat die hexagonalen Biotitumrisse oft sehr schön erhalten. An Stelle der blätterigen homogenen M. des ursprünglichen Minerals ist ein regelmäſsiges Netzgewebe von dünnen Asbestfasern entstanden, und zwar ist der Austausch der Bestandteile des ersteren an Ort und Stelle vor sich gegangen. Das Vorkommnis entspricht der Annahme SENFT's, nach der Asbest aus Biotit nur dann entstehen kann, wenn letzterer bei Ausschluſs von Sauerstoff dem Einfluſs kohlensäurehaltigen meteorischen Wassers ausgesetzt ist. (Z. Krystall. **31**. 389—90.) HAZARD.

R. V. Matteucci und **E. Giustiniani**, *Selen in den Fumarolenprodukten der Vesuveruption vom 3. Juli 1895.* Die Vff. geben an, lebhaft rote Inkrustationen gefunden zu haben, in welchen Selen vorhanden ist. Auch eine große Menge F, P u. B wurde konstatiert. (Rendic. Accad. Napoli [3a] **3**. 100—1. 1897; Z. Krystall. **31**. 399. Ref. RIVA.) HAZARD.

R. V. Matteucci, *Jod und Brom unter den Fumarolenprodukten der Vesuveruption von 1895.* Es wird nur kurz angegeben, daſs die genannten zwei Elemente gefunden worden sind. (Rendic. Accad. Napoli [3a] **3**. 151—52; Z. Krystall. **31**. 399. Ref. RIVA.) HAZARD.

P. Franco, *Die Salzsublimationen der letzten Vesuveruption.* Die vom Vf. beschriebenen Sublimationsprodd. bilden ein Gemenge von kleinen Körnchen, welche sehr selten einige Krystallflächen zeigen. Die Farbe ist grünlich oder weiſs, ohne Glanz. Die salzig schmeckende Substanz ist ein wenig zerflieſslich, schmelzbar und in w. W. l. Die Lsg. hat eine schwach saure Rk. Es liegt ein Gemenge von verschiedenen Salzen vor, und nach der Unters. des Vf.'s ist die wahrscheinliche Zus. die folgende:

NaCl	KCl	K_2SO_4	$CuCl_2 + 2H_2O$
77,08	8,44	8,44	3,21
$FeCl_3 + 6H_2O$	$PbCl_2$	$CaCl_2$	$AgCl$, NH_4Cl $ZnCl_2$ $TlCl_3$
1,61	0,24	0,98	Spuren.

Mittels spektroskopischer Unters. konnte der Vf. die Anwesenheit von Helium nicht konstatieren, welches bekanntlich von PALMIERI in einer Vesuvsublimation beobachtet worden war. (Rendic. Accad. Napoli [3a] **3**. 192—96; Z. Krystall. **31**. 399. Ref. RIVA.) HAZARD.

R. V. Matteucci, *Über Natriumbicarbonat auf den Vesuvlaven von 1895.* Auf Vesuvlaven von 1859 hat SCACCHI Körner von Trona und Thermonatrit beobachtet. In einem Salzgemenge auf Laven von 1895 hat Vf. ein Bicarbonat von Na, welches mit Carbonat und anderen Salzen vermischt ist, gefunden. In dem Gemenge wurde nachgewiesen: HCl, H_2SO_4, CO_2 (als Carbonat und Bicarbonat), Na, K (Spur), NH_3 (Spur). Die Trennung des Bicarbonats und Carbonats, welche in diesem Gemenge vorhanden sind, ist nicht möglich, infolgedessen ist es nicht sicher, ob das Natriumsalz wirklich Trona ist. Am Schlusse seiner Arbeit erörtert Vf. die Genesis des Natriumcarbonats u. -bicarbonats. Danach entstehen solche Salze aus der Wirkung von CO_2 auf Natriumhydrat, welches als Sublimation aus flieſsenden Laven entstanden sein soll, auch die CO_2 stammt von den Laven. (Rendic. Accad. Napoli [3a] **3**. 223—32; Z. Krystall. **31**. 400. Ref. RIVA.) HAZARD.

von Dunin-Wasowicz u. **J. Horowitz**, *Chemische Untersuchung des Wassers aus der Stanislawaquelle im Matkower Walde bei Karlsdorf in Galizien.* Die Vff. finden, daſs 1 kg des als alkalisch-muriatisch zu bezeichnenden Mineralwassers enthält in Grammen:

$NaHCO_3$	$FeH_2(CO_3)_2$	$MnH_2(CO_3)_2$	$CaH_2(CO_3)_2$	$BaH_2(CO_3)_2$	$SrH_2(CO_3)_2$
2,589612	0,024325	0,001471	0,918375	0,097319	0,215678
NaCl	KCl	LiCl	NaJ	NaBr	$NaNO_3$
3,497792	0,063051	0,004916	0,000379	0,000603	0,000020
Na_2SO_4	SiO_2	CO_2 (frei)	Org. Subst.		
0,075956	0,043350	2,157232	0,106650.		

In Spuren nachgewiesen wurden: Kupferoxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydulhydrat, Chlorrubidium, Chlorcäsium, Chlorammonium, arsenigsaures Natrium, borsaures Natrium, phosphorsaures Calcium, Schwefelcalcium. (Pharm. Post **32**. 295—97. 307 bis 309. 319—20.) HAZARD.

C. Hödlmoser. *Chemische Analyse des Meteoriten von Zavid (Bosnien).* D. 3,5241. Eisen in der Oxydform fehlt. Aus den Teilanalysen wird folgende Zus. berechnet:

H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Fe	FeO	Co	Ni	Mn
0,39	41,90	1,92	0,15	27,40	Spur	Spur	Spur
CaO	MgO	Na_2O	K_2O	S	Summe	O für S	Summe
4,60	22,79	1,05	0,41	1,01	101,62	0,51	101,11.

Das metallische Eisen wurde nach dem Gewicht des beim Übergiefsen mit S. aus dem Meteoriten sich entwickelnden H berechnet. Dazu diente der in Fig. 21 abgebildete App. In den Hahntrichter, der vermittelst des Ansatzrohres *b* luftdicht mit dem Kölbchen *a* in Verb. steht, wird mit etwas Platinchlorid versetzte verd. Schwefels. gebracht. In das Kölbchen *a* kommt die Substanz. Das Absorptionsrohr *d* wird mit Quecksilber, das Glasrohr *f* mit kohlensaurem Mangan beschickt. Die Zerlegung des Meteoriten wird im aus dem Mangancarbonat durch Erwärmen gewonnenen CO_2-Strome durch die Säure durchgeführt. Nachdem man längere Zeit einen CO_2-Strom hat durch den App. streichen lassen, bringt man verd. Schwefels., mit Platinchlorid versetzt, auf die Substanz, worauf bei Ggw. von metallischem Eisen sofort eine lebhafte Gasentw. erfolgt. Dabei wird die CO_2-Entw. durch Entfernung der Flamme u. Anbringen eines Quetschhahnes sistiert. Findet auch nach tüchtigem Umschütteln keine Gasentw. im Kölbchen mehr statt, so leitet man einen kräftigen CO_2-Strom durch den App., um die letzten Reste von Wasserstoff in das Absorptionsrohr zu treiben. Aus dem Gasgemenge wird alsdann nach den Regeln der Gasanalyse die Kohlens. und der vorhandene Schwefelwasserstoff durch eine Kalikugel absorbiert, das restierende Gas abgelesen, nach Zugabe von Luft wieder abgelesen u. schliefslich nach Zusatz von Knallgas verpufft. Aus der Gröfse der Kontraktion wird die Menge des vorhandenen H und nach dieser das Gewicht des metallischen Eisens in der Substanz berechnet. (TSCHERMAK's Mitt. **18**. 513—17.) HAZARD.

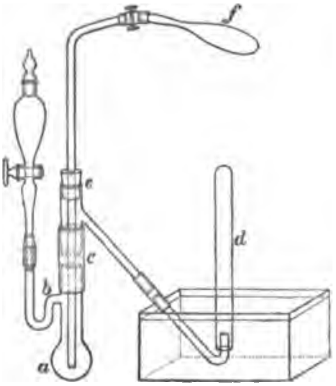


Fig. 21.

Analytische Chemie.

C. C. L. G. Budde und **C. V. Schou**, *Über eine elektrolytische Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Substanzen.* Vff. bedienen sich zur Zers. stickstoffhaltiger organischer Substanzen, statt der gewöhnlichen Erwärmung des Säuregemisches mit einer Flamme, des elektrischen Stromes. Sie lassen denselben durch Platinelektroden auf die mit 4 ccm rauchender und 8 ccm konz. Schwefels. gemischte Substanz einwirken u. benutzen einen einfachen, von KÄHLER u. MARTINI-Berlin zu beziehenden App. Nach etwa $^3/_4$ Stunden ist die Fl. klar, das gebildete

NH_3 wird wie üblich abdestilliert. Es wird so viel Substanz genommen, daſs 10 bis 15 ccm $^1/_{10}$N.-Schwefels. verbraucht werden. Der erforderliche elektrische Strom kostet für die Analyse etwa 1 Pf.

In den meisten Fällen stimmen die Resultate mit der Theorie. Ungleich der gewöhnlichen KJELDAHL-Methode ist die elektrische Aufschlieſsung auch bei Alkaloiden anwendbar, sie versagt aber auffälligerweise gegenüber Harns. und Cyanurs., bei denen die andere Methode gut anwendbar ist. Ebenso versagt sie anscheinend bei cyklischen Verbb. mit mehr als einem N-Atom im Ringe. Die Methode vermeidet den Zusatz jedes fremden Stoffes, kann deshalb vielleicht Bedeutung bei toxikologischen Unterss. bekommen. Eine Verd. der S. liefert zu niedrige Resultate. (Z. anal. Ch. **38**. 344—48. Juni. [8/5.] Kopenhagen.) WOY.

S. Sonn, *Apparat zur Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettgehaltes der Milch.* Der App., Fig. 22, besteht aus einem Glasrohr *G*, einer vernickelten Kapsel *K* mit Heber *H* und einem verschlieſsbaren Aluminiumschiffchen *S*. Dieses wird mit 2 g entfetteter Watte verschlossen gewogen, 20 ccm Milch eingetropft, wieder gewogen, im Dampftrockenschrank bis zu konstantem Gewicht getrocknet, wodurch die Trockensubstanz erhalten wird. Das Schiffchen wird jetzt mit Ä. extrahiert, nach beendeter Extraktion wieder getrocknet und gewogen. Der Fettgehalt ergiebt sich aus der Differenz oder der Gewichtszunahme des angeschlossenen Kölbchens. Der von KÄHLER und MARTINI-Berlin zu beziehende App. ist bei Ersatz des Schiffchens durch eine SCHLEICHER'sche Hülse auch zu anderen Extraktionen brauchbar. (Z. anal. Ch. **38**. 353. Juni.) WOY.

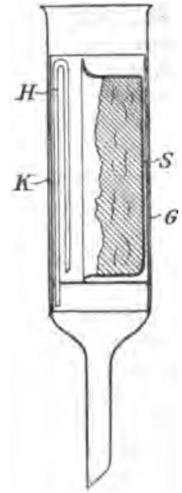


Fig. 22.

A. Lidow, *Bestimmung von Schwefel in Naphta.* Vf. giebt eine einfache Bestimmungsmethode für technische Zwecke. 1 g Naphta wird in reinem Ä. gelöst und mit 30 g eines Pulvers aus 17 Tln. KNO_3 und 13 Tln. Na_2CO_3 im Mörser gemengt. Nach Verdunstung des Äthers wird die M. in kleinen Portionen in eine fast bis zur Rotglut erhitzte Platinschale (250—300 ccm) geworfen. Neue Portionen werden erst nach vollständiger Verbrennung der vorhergehenden aufgegeben. Die H_2SO_4 wird wie üblich bestimmt. — Naphta aus Orta-Uitasch ergab nach ENGLER 0,37, nach CARIUS 0,34, beim Verbrennen im O-Strome im Rohr mit platiniertem Bimsstein 0,37, nach der Methode des Vf. im Mittel 0,44% S. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 567—70. 23/7.) DAUGE.

J. Thill, *Die maſsanalytische Bestimmung des Schwefels in Roheisen, Stahl etc. durch arsenige Säure.* Zu einer ebenso schnellen, wie genauen Bestimmung des Schwefels in Eisenhüttenprodd. zersetzt Vf. die Probe im App. von FRANKE oder auch in dem von WIGGERT und VON REIS, legt dann aber in der WIGGERT'schen Absorptionsschlange 25 ccm $^1/_{10}$N.-Arsenigsäurelsg. und 50 ccm kalt gesättigter Natriumdicarbonatlsg. vor. Es ist darauf zu achten, daſs die die Auflsg. bewirkende HCl nur sehr langsam zugegeben wird, um zu schnelle Gasentw. zu verhindern, sowie daſs der Kolbeninhalt nur eben noch kocht, damit nicht zuviel HCl überdestilliert. Zum Schluſs leitet man 8—10 Minuten CO_2 durch den App., säuert die Vorlage mit HCl an, spült in einen 500 ccm Meſskolben über und titriert 100 ccm

des Filtrates, nachdem man sie mit Ammoncarbonat alkalisch gemacht hat, mit $^1/_{50}$N.-Jodlsg. und Stärke. 1 ccm der $^1/_{10}$N.-Arsenigsäurelsg. bedeutet 24,045 mg Schwefel. Die prozentischen Abweichungen der Resultate dieser Methode von denen der H_2O_2-Methode liegen in der dritten Dezimale. (Z. anal. Ch. **38**. 342—44. Juni. [26/4.] Rümelingen-Luxemburg.) Woy.

C. Meineke, *Zur Bestimmung der Schwefelsäure in eisenreichen Substanzen.* Nachtrag zu S. 140. Fast gleichzeitig mit dem Vf. hat O. N. Heidenreich (Z. anorg. Ch. **20**. 223) die Reduktion der Ferrisalze durch Zink vor der Bariumsulfatfällung empfohlen. Das Zinkreduktionsverf. giebt auch bei schwefelreichen Substanzen, wie Schwefelkiesen, beste Übereinstimmung mit der Methode Lunge. Die Reduktion mit Zink ist früher schon von Jannasch und Richards (J. pr. Ch. **39**. 321), ebenso auch von Thiel versucht worden, aber mit ungünstigem Erfolge, dessen Grund Vf. nicht zu finden weifs. (Z. anal. Ch. **38**. 351—52. Juni. [Mai.] Institut f. Chemie u. Hygiene von Prof. Meineke u. Gen. Wiesbaden.) Woy.

V. Schenke, *Zwei einfach und schnell auszuführende Bestimmungsarten der Kohlensäure im Ätzkalk, Kalkstein, Knochenkohle, Steinmehl, Mergel und dergleichen mehr, sowie speziell in Ackererden.* Vf.'s Methode ist eine Abänderung der bekannten Methode, die CO_2 durch Gewichtsverlust zu bestimmen. Ein etwa 100 ccm fassendes Erlenmeyer-Kölbchen dient als Zersetzungsgefäfs. Durch einen doppeltdurchbohrten Gummistopfen reicht ein mit einem Glashahn abzuschliefsendes, oben birnenförmig erweitertes, mit 25%iger HCl zu beschickendes Glasrohr bis fast auf den Boden des Kölbchens. Die CO_2 entweicht durch einen zweiten birnenförmigen Aufsatz, der mit Chlorcalcium gefüllt wird, zur Zurückhaltung der geringen HCl-Verdunstung auch noch eine Zwischenlage Kupfersulfat-Bimsstein erhalten kann. Die Zers. wird in der Kälte bewirkt, nur bei schwer zersetzbaren Stoffen, wie Rohphosphaten, Mineralmehl, Spodium wird auf 60° erwärmt. Nach beendeter Zers. wird ein gereinigter Luftstrom etwa 10 Minuten durch den App. geleitet. Die Genauigkeit der sehr schnell und einfach auszuführenden Bestimmung ist für technische Unterss. vollkommen genügend. Bei 27 mitgeteilten Analysen liegt die Differenz meist unter 0,1% und geht nur vereinzelt bis 0,2%.

Bei Unters. von Böden giebt die Bestimmung der CO_2 kein richtiges Bild der vorhandenen Menge Ca u. Mg. Ein Teil des nutzbaren Kalkes ist in Form humuss. Salze vorhanden, andererseits kann ein Teil der CO_2 an Eisen gebunden vorkommen oder frei im Boden absorbiert sein. Vf. glüht 5 g des auf verwertbare Erdalkalien zu untersuchenden Bodens in einer Platinschale etwa 10 Minuten über dem Gebläse oder 30 Minuten über einem Teclubrenner, wägt nach dem Erkalten schnell, befeuchtet jetzt mit Ammoncarbonatlsg., trocknet ungefähr 20 Minuten bei 150° oder einfacher 5 Minuten über einem Pilzbrenner und wägt wieder. Die Gewichtszunahme giebt die an Ca und Mg gebundene Menge CO_2, die daraus berechneten Carbonate entsprechen den ursprünglichen Carbonaten und humuss. Verbb. des Kalks und der Magnesia. Bei einem 0,5% übersteigenden Gehalte an CO_2 mufs man mehrfach mit Ammoncarbonat befeuchten oder darf nur 2,5—3 g Boden in Arbeit nehmen. (Chem.-Ztg. **23**. 612—14. 26/7. Agrikultur-chem. Versuchsstation Breslau.) Woy.

H. Bornträger, *Über die Analyse des Siliciums.* Bei Unters. eines elektrolytisch auf dem Schmelzwege dargestellten Siliciums verfuhr Vf. wie folgt: 10 g KOH werden in geräumiger Silberschale mit 100 ccm W. gel., gelinde erwärmt und allmählich 0,5 g des fein gefeilten Si eingetragen, das sich ruhig löst. Man verd. mit h. W., filtriert, löst den Rückst. in h. HCl, dampft die Lsg. zur Trockne ein, filtriert von den Spuren SiO_2 ab und bestimmt im Filtrat davon Eisen und Thonerde, be-

rechnet sie als Metall und erhält das Si als Rest von 100. Mit Silicium überzogene Gegenstände sind völlig säurefest. Der Si-Block hatte 98,53% Si, 1,04% Fe und 0,43% Al. (Z. anal. Ch. **38.** 350—51. Juni. [23/5.] Hannover.) WOY.

Fr. Bolm, *Zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid.* Vf. löst den Kaliumplatinchloridnd. auf dem Filter durch sd. W. in eine Porzellan- oder Glasschale, dampft ein und trocknet bei 130° bis zur Gewichtskonstanz. Zur Kontrolle wird das Platin nach SONSTADT (Proceedings Chem. Soc. **1897/98.** 25; C. **98.** I. 709) durch Kochen der wss. Lsg. mit Quecksilber reduziert. Beim Lösen des Kaliumplatinchlorids bleibt auf dem Filter meist ein dunkler Rückst. zurück, der sich in HCl gelblich löst und Platinchlorür ist, aber in so geringer Menge, dafs das Resultat der Analyse nicht beeinflufst wird. (Z. anal. Ch. **38.** 348—50. Juni. [20/5.].) WOY.

W. G. Indemans, *Chemische Untersuchungen von Butter und von Fettsorten, welche als Buttersurrogate gebraucht werden.* Bei der Unters. von Butter und Surrogaten derselben kommt es auf folgende Punkte an: 1. Die Anzahl Moleküle in einer gewissen Menge Fett. 2. Der Gehalt von Oleïn. 3. Die Löslichkeit der Fettss. in W. Punkt 1 kommt zum Ausdruck in D., im elektrischen Leitungsvermögen, der Verseifungszahl und der Refraktometerzahl und der kritischen Lsgs.-Temperatur. Die HÜBL'sche und ASBOTH'sche Zahl hängen von Punkt 2 ab, F. und E. von 1 und 2, REICHERT-MEISSL'sche und HEHNER-ANGELO'sche Zahl von 3. Butterfett wird hinsichtlich der Anzahl Moleküle und dem geringen Gehalt von Oleïn von Kokosfett übertroffen, ebenso hinsichtlich der D. und des elektrischen Leitungsvermögen, der Retraktometerzahl etc. Was die Butter dagegen von anderen Fetten unterscheidet ist der hohe Gehalt an in W. ll. Fettss., der Gehalt an flüchtigen Fettss. variiert übrigens bei der Butter mit der Jahreszeit. Im März-April-Mai ist er höher als in den übrigen Monaten. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **11.** 219—26. Juli.) MUHLERT.

P. van der Wielen, *Theoretische Bemerkungen zur Anleitung der quantitativen Bestimmung von Alkaloiden.* Zu beachten ist zunächst, dafs die Alkaloide nicht in freiem Zustande in der Pflanze sich finden, sondern meist an organische SS., (z. B. Äpfels., Gerbs., Mekons., Akonits.) gebunden. Zur Extraktion müssen sie entweder durch Alkalien in Freiheit gesetzt, oder in ll. Salze übergeführt werden. Da die Alkaloide häufig in der Pflanzenzelle abgelagert sind, ist es nötig, die zu extrahierenden Pflanzenteile in ein möglichst feines Pulver überzuführen, damit möglichst viel Zellen zerstört werden. Extrahiert man alkalisch, so geschieht dies am besten in alkoh. Lsg. Die Extraktion kann häufig durch Erwärmen beschleunigt werden, vorausgesetzt natürlich, dafs das Alkaloïd dabei keine Zers. erleidet. Beeinflufst werden die Alkaloidbestimmungen auch durch die Adsorption der festen unl. Bestandteile. (Forts. folgt). (Nederl. Tijdsch. Pharm. **11.** 199—209. Juli.) MUHLERT.

W. Camerer, *Zur Analyse des menschlichen Urins. Mit Beiträgen von* **Söldner.** Von der Uroprots. wird nach der Methode von HÜFNER $^1/_5$ des Stickstoffs als Stickgas gewonnen. Allantoïn liefert nach HÜFNER $^1/_4$—$^1/_8$, je nach der Konzentration der Lsg., seines Stickstoffs als Stickgas. Die Methode der Harnstoffbestimmung nach MÖRNER-SJÖQVIST giebt zu viel Harnstoff, da z. B. auch Hippurs. u. Kreatinin als Harnstoff mitbestimmt werden. — Vf. geht auf die Methode der Bestimmung der Harns. von LUDWIG-SALKOWSKI ein und wendet sich ausführlich gegen die Angriffe SALKOWSKI's (PFLÜGER's Arch. **69.** 268). Schliefslich wird eine grofse Anzahl von Analysen normaler u. pathologischer Harne mitgeteilt. (Z. Biolog. **38.** 227—90.) SIEGFRIED.

A. Fomin, *Analyse verschiedener Bronzen. Elektroden.* — Vf. teilt seine Methode der Bronzenanalyse mit, welche an Bronzen mit 63—95% Cu, 0—20% Pb,

2—21 % Sn, 0—21 % Zn und max. 2 % Sb und 3 % Fe erprobt worden ist. — Die Bronze wird geraspelt und mit dem Magnete gereinigt. 0,3 g des Pulvers werden kalt tropfenweise mit 1,5 ccm HNO_3 D. 1,30 bearbeitet, zum Schlufs auf dem Wasserbade. Hierauf werden 3 ccm konz. NH_4NO_3-Lsg. zugefügt, die Fl. wird zur Trockne verdampft, in 15 ccm W. gelöst, gekocht und filtriert. Das Filtrat wird mit NH_3 neutralisiert, mit 1—2 Tropfen HNO_3 angesäuert und durch dasselbe Filter filtriert. Der Nd., welchen Vf. als SnO_2 bestimmt, (er enthält Sb, max. 0,9 % Fe und 0,08 % Cu auf die abgewogene Substanz bezogen) wird mit 80—100 ccm h. W. gewaschen. NH_4NO_3 soll die Lsg. von Sb verhindern und der B. von basischen Cu-Salzen entgegenwirken. Das Filtrat wird mit 30 Tropfen HNO_3 D. 1,30 angesäuert und der Elektrolyse (2 Meidingerelemente = 0,14—0,34 Amp., 2 Volt) unterworfen. Nach 3—4 Stdn. werden noch 5 ccm NH_4NO_3 zugefügt, um das Niederschlagen von Fe zu verhindern. In 24 Stdn. ist die Elektrolyse beendet.

Die Elektroden werden schnell hintereinander zweimal mit W., einmal mit A. gewaschen. Die Cu-Elektrode wird schnell, die PbO_2-Elektrode langsam, successive bei bis 180° in 15 Min. getrocknet. Im Rest des Elektrolyten wird Fe durch NH_3 gefällt, das Filtrat getrocknet, geglüht und mit NaOH = 10 l bei Ggw. von Phenolphtaleïn titriert. — Zum Schlufs beschreibt Vf. die von ihm angewendeten Elektroden. Die Kathode b. ein durchlöchertes, cylinderförmiges Blech mit glänzender Oberfläche, die Anode einen matten Konus. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 565—67. 23/7. [16/2.] Minsk. Lab. d. Libau-Romnyer Eisenb.) DAUGE.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Elektrochemie. **Franz Sebald**, Furth b. Chemnitz i. S., *Darst. von Erdalkalimetallcarbiden.* Der gepulverten Mischung von Oxyden der Metalle der Erdalkalien u. Kohlenstoff wird Zinn oder Blei für sich oder in Mischung oder Legierung derselben in einer auf elektrolytischem oder anderem Wege fein verteilten Form hinzugefügt u. innig vermengt, worauf das Gemisch der Einwirkung des elektrischen Lichtbogens ausgesetzt wird. Dieser Metallzusatz bewirkt durch die gröfsere Leitungsfähigkeit, gleichmäfsigere Verteilung der Hitze und durch Bildung einer leicht schmelzenden Verbindung, bezw. Legierung eine Beförderung der Carbidbildung. In gleicher Weise wirken die Oxyde der genannten Metalle, da sie von dem zuerst gebildeten Carbid reduziert werden:

$$CaC_2 + 3\,MeO = CaO + 2\,CO + 3\,Me.$$

(Patentbl. **20**. 464. DRP. 103367. 31/7. 97.)

Sulfite. **Emmanuel Basse** und **Gabriel Faure**, La Tage par Blesle, Haute Loire, Frankreich, *Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Natriumbisulfit aus Soda.* Auf die in einem geschlossenen App. auf einem Siebboden gelagerte Soda läfst man gleichzeitig Wasserdampf und schweflige Säure in der Weise von unten her einwirken, dafs die vom Siebboden abfliefsende heifse, gesättigte Sodalösung dem aufsteigenden Schwefligsäurestrom entgegenträufelt. Je nach der Wärme, mit welcher das Schwefligsäuregas zugeleitet wird, wird eine gröfsere oder geringere Dampfmenge nötig; je höher erstere ist, um so konzentrierter fällt die gebildete Bisulfitlösung aus. Letztere kann eine Dichte von 40 bis 45° B. erlangen. Bei mehr als 36° B. scheidet sich krystallisiertes Bisulfit aus, das unmittelbar in den Handel gebracht werden kann. Durch Regelung der Dampfzufuhr kann man selbstverständlich die Operation so führen, dafs ohne Krystallisation kontinuierlich eine 35 bis 36° B. starke Lauge fabriziert wird. (Patentbl. **20**. 478. DRP. 103064. 31/8. 98.)

Silikate. **Henkel & Co.** Düsseldorf, *Verfahren zur Herstellung von leicht löslichem Alkalisilikat.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, dafs man durch inniges Mengen von festem, kieselsaurem Alkali mit Wasser und starkes Erwärmen eine feste, zusammenbackende, pulverisierbare M. erhält, welche sich leicht auch in k. W. l. 6 Tle. kieselsaures Natron werden mit 1 Tl. W. innig gemischt und kurze Zeit auf 100—120° erhitzt.

Das Verf. gestattet, da das Prod. konz. festes Silikat in l. Form darstellt, eine bedeutende Erleichterung des Transportes u. Ersparnis an Fracht u. Zoll. (Patentbl. **20**. 481. DRP. 103407. 14/4. 98.)

Phosphate. **W. Flecken**, Antwerpen, *Einrichtung zum Trocknen von Superphosphat in der Aufschliefskammer.* In Rinnen des Bodens der Aufschliefskammer sind gelochte Heizrohre gelegt, durch welche erhitzte Druckluft in die feuchte, heifse Superphosphatmasse eingeblasen wird, u. zwar unter um so höherem Druck, je mehr sich die Aufschliefskammer mit Phosphat anfüllt. Die Rinnen werden lose mit Steinen oder Platten abgedeckt, oder man bestreut den Boden vor Beginn der Arbeit mit trockenem Superphosphat. Man erspart durch diese Art des Trocknens gegenüber dem bisher üblichen Verf. das sehr umständliche Herausschaffen des Phosphats aus der Aufschliefskammer und in den Trockenapp. (Patentbl. **20**. 448. DRP. 102316. 26/4. 98.)

Alkalien. **H. Glaubitz**, Berlin, *Verfahren zur Verwertung von Kalium- und Natriumcarbonatlaugen.* Die entsprechend konz. Laugen werden mit Calciumoxyd bis zum Eintritt der Rk. erhitzt. Zweckmäfsig kommen auf eine Lsg. von 100 Gewichtsteilen Kaliumcarbonat in 70—80 Gewichtsteilen W. 40 Gewichtsteile Calciumoxyd. Nach Beendigung der Rk. entsteht ein pulverförmiges Prod., welches zum Bleichen und Beizen geeignet ist. (Patentbl. **20**. 459. DRP. 102825. 6/3. 98.)

Salinenwesen. **Edgar Alfred Goddin**, London, *Verfahren zur Gewinnung von Salzen, insbesondere von Kochsalz, aus ihren Lösungen.* Das Verf. beruht auf dem Prinzip, aus konz. Salzlösungen durch starke Abkühlung Salz, insbesondere Kochsalz zu gewinnen. Der dazu dienende App. besteht im wesentlichen aus einem Verdampfer und einem Kühlapp., zwischen welchen einer oder mehrere Wärmeaustauschapparate angeordnet sind, welche den Zweck haben, die von dem Verdampfer kommende, konz. Lauge durch ihr von dem Kühlapp. entgegenströmende Lauge zu kühlen, während letztere, bevor sie in den Verdampfer tritt, durch die nach dem Kühlapp. strömende heifse Lauge vorgewärmt wird. (Patentbl. **20**. 440. DRP. 102758. 1/12. 97.)

Metalle. **G. Zschocke**, Kaiserslautern, *Schlammfang für Gichtgasreiniger.* (Patentbl. **20**. 429. DRP. 102528. 14/7. 98.)

Alexander Laughlin, Sewickley und **Josef Reuleaux**, Wilkinsburg, V. S. A., *Flammofen zum Wärmen von Knüppeln u. dgl.* (Patentbl. **20**. 483. DRP. 102748. 20/8. 98. Zus.-Pat. zu 98200. 12/5. 97. vgl. C. **98**. II. 909.)

M. Neumark, Zabrze, O.-S., *Doppelter Gichtverschlufs für Hochöfen.* Bei dem sogen. LANGEN'schen Gasfang wird aufser der den Einschütttrichter in bekannter Weise abschliefsenden Glocke eine zweite Glocke in der Weise angeordnet, dafs sich beide Glocken unabhängig voneinander heben und senken lassen. Hierbei taucht die Unterglocke mit ihrem Innenrand in eine am feststehenden Gasrohr angeordnete Wasserrinne ein und trägt selbst eine Wasserrinne zur Aufnahme des Innenrandes der Oberglocke. (Patentbl. **20**. 483. DRP. 102895. 11/8. 98.)

Chemische Fabrik von Heyden, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Radebeul b. Dresden, *Herstellung von wasserlöslichen Silberhalogensalzen.* Die bisher bekannten Silberhalogensalze sind bekanntlich in W. unl. Auch die in VOGEL's Photochemie (1890. 139) beschriebene Einwirkung von Halogen auf ungelöstes kolloidales Silber führt nicht zu l., sondern zu unl. Halogensilber. Wasserl., sogen. kolloidale Silberhalogensalze werden nun erhalten durch Einwirkung von Halogenen auf das sogen. kolloidale Silber, welches bekanntlich von CAREY LEA zuerst dargestellt wurde. Das Verfahren erläutert folgendes Beispiel: Die dunkle Lösung von colloi-

dalem Silber wird so lange mit Chlor, Brom oder Jod versetzt, bis Entfärbung eintritt. Die Halogene können in festem, flüssigem, gasförmigem oder am besten in gel. Zustande zugesetzt werden. Als Lösungsmitttel benutzt man W., A. oder andere passende indifferente Flüssigkeiten.

Die so hergestellten Lsgg. von Silberhalogensalzen sind weifse bis hellgelbe Flüssigkeiten, wenn genügend verdünnt, durchsichtig und opalisierend. Durch Zusatz kleiner Mengen von Mineralsäuren und Salzlösungen werden die Silberhalogene in der gewöhnlichen unl. Form aus diesen Lsgg. gefällt. Die mit essigsaurem Natron erhaltenen Fällungen enthalten zum Tl. noch kolloidale Silberhalogene. Noch besser gelingt die Abscheidung dieser Silberhalogene in fester, aber noch lösl. Form durch Zusatz von Gelatine und citronensaurem Ammonium. Zu diesem Zwecke wird die Lsg. des betr. Halogensilbers mit einer Lsg. von Gelatine in w. W. versetzt. Durch Zusatz einer konz. Lsg. von Ammoniumcitrat oder anderen Ammonium- oder Alkalisalzen wird die Gelatine samt dem kolloidalen Halogensilber in Flocken niedergeschlagen, welche sich leicht mit k. W. auswaschen und dann im Exsikkator über Schwefels. trocknen lassen. Man erhält so eine Mischung des kolloidalen Halogensilbers mit Gelatine in der Form gelber, bröckliger Stücke, welche sich in w. W. genau wie Gelatine auflösen. Die Silberhalogene sollen zu photographischen und anderen technischen Zwecken, sowie als Medikamente benutzt werden. (Patentbl. **20.** 481. DRP. 103406. 9/11. 97.)

Glas und Thonwaren. **John Meiggs Ewen**, Chicago, *Herstellung künstlerisch wirkender Fensterscheiben.* Um bemalte oder verzierte Fensterscheiben an verschiedenen Stellen stärker oder schwächer zu beleuchten, wird zwischen die Scheibe und die Lichtquelle eine mit Prismen von verschiedenem Winkel versehene Glasscheibe angeordnet, durch die das Licht in verschiedener Stärke auf die bemalte Glasscheibe geworfen wird. (Patentbl. **20.** 432. DRP. 102240. 14/7. 97.)

Georg Richter, Dresden, *Glasschmelz- und Arbeitsanlage.* (Patentbl. **20.** 451. DRP. 102674. 27/3. 98.)

C. Schröder, Porta, *Verschlufsvorrichtung für Unterwind-Schachtöfen.* (Patentbl. **20.** 443. DRP. 102161. 24/12. 97.)

Rudolf Witte, Osnabrück, *Ringofen mit Seitenfeuerung.* (Patentbl. **20.** 496. DRP. 102246. 18/1. 98.)

William Price, Liverpool, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Ziegeln u. dgl.* (Patentbl. **20.** 460. DRP. 102462. 1/2. 98.)

Brenn- und Leuchtstoffe. **Frank Rhind** u. **die Bridgeport Brass Company**, Bridgeport, Connecticut, V. S. A., *Acetylenentwickler mit zwangläufiger Verbindung der den Gasauslafs und die Wasserzufuhr regelnden Organe.* (Patentbl. **20.** 431. DRP. 102318. 1/9. 97.)

Lauritz Petersen Hviid, Kopenhagen, *Tragbarer Acetylenentwickler mit Wasserbeutel.* (Patentbl. **20.** 431. DRP. 102460. 1/12. 97.)

William Allen Coulson, London, *Acetylenentwickler.* (Patenlbl. **20.** 431. DRP. 102535. 6/3. 98.)

Eduard von Haken, Charlottenburg, *Acetylenentwickler mit von einer Tauchglocke getragenem Carbidgefäfs.* Das Carbidgefäfs besitzt einen schräg abfallenden Boden mit Abflufsöffnungen, wodurch das Ablaufen der in nahezu horizontaler Richtung dicht über der höchsten Stelle des schrägen Bodens eingespritzten Fl. begünstigt wird. (Patentbl. **20.** 487. DRP. 102639. 25/8. 97.)

Deutsche Acetylengas-Gesellschaft, m. b. H., Berlin, *Wasserverschlufs für Acetylenapparate.* Die Gasleitungsrohre sind dicht vor der Mündung in den Wasserverschlufs mit einer Vorkammer versehen, welche das Zurücksteigen des Sperrw. verhindern soll. (Patentbl. **20.** 487. DRP. 102640. 1/2. 98.)

Albert Denich, Paris, *Reguliervorrichtung für die Zufuhr des Wassers bei tragbaren Acetylenentwicklern.* (Patentbl. **20.** 487. DRP. 102641. 15/4. 98.)

Jul. Wienert, Ilmenau i. Th., *Vorrichtung zur selbstthätigen Regelung der Wasserzufuhr bei Acetylenentwicklern mit mehreren Entwickelungskammern.* Die durch ihr Eigengewicht in Schlufsstellung gehaltenen, mit Hebedaumen versehenen Wasserspeiseventile werden der Reihe nach von Fingern bethätigt, welche spiralförmig auf einer gemeinsamen, durch ein Schaltrad und eine Schaltstange von der sinkenden Gasometerglocke gedrehten Axe sitzen. (Patentbl. **20**. 487. DRP. 102642. 29/4. 98.)

Eugène Alfred Javal, Neuilly sur Seine, *Acetylenentwickler mit Regelung der Carbidzufuhr.* Die Zuführung des Carbids zum Entwickelungsraume des Entwicklers findet selbstthätig dann statt, wenn das Entwickelungsw. infolge des Gasverbrauches bis zu einer bestimmten Höhe gestiegen ist. (Patentbl. **20**. 450. DRP. 102750. 12/2. 97.)

Arthur Rieffel, Paris, *Vorrichtung zur Regelung des Wasserzuflusses bei Acetylenentwicklern mit gleichbleibendem Wasserdruck.* (Patentbl. **20**. 487. DRP. 102899. 31/7. 97.)

Franz Bauer, Frohnleiten und **Vincenz Johannes Woschnagg**, Maria Rast, Steiermark. *Carbidzuführungsvorrichtung für Acetylenentwickler.* (Patentbl. **20**. 467. DRP. 102959. 4/3. 98.)

Felix Zentis & Heinrich Hermanns, Alsdorf, *Acetylenentwickler mit von der Gasometerglocke bethätigter Carbidzuführung.* (Patentbl. **20**. 488. DRP. 103049. 7/6. 98.)

M. Kandler, Markranstädt und **Clemens Wehner**, Leipzig, *Hydraulischer Regler für Acetylenentwickler.* (Patentbl. **20**. 488. DRP. 103151. 22/8. 97.)

Emanuel Stauber, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Torfbriketts.* Die rohe Torfmasse wird nach Befreiung von ihren Fasern und anderen Beimischungen im erhitzten Zustand durch Druck entwässert, im Dampfofen fertig getrocknet und alsdann brikettiert. (Patentbl. **20**. 463. DRP. 103118. 10/12. 96.)

Papier, Holz, Leder. **Limburg & Müller**, Dresden-Löbtau, *Packpapier für photographische Papiere, Trockenplatten und dgl.* Das Packpapier besteht aus lichtdichtem, im Stoff gefärbtem und mit Paraffin, Fett oder dgl. präpariertem Papier. (Patentbl. **20**. 473. DRP. 103139. 26/7. 98.)

Reinhold Bach, Glückstadt, *Behandlung sattgegerbten Leders mit Alaun, Bolus oder anderen nicht färbenden mineralischen Stoffen.* Vegetabilisch sattgegerbtes und eingefettetes Leder soll dadurch besonders weich gemacht werden, dafs es der Einwirkung von mineralischen, nicht färbenden Stoffen (Alaun, Bolus) ausgesetzt wird. (Patentbl. **20**. 467. DRP. 103154. 28/4. 97.)

Samuel Edward Haskin, Westminster, England, *Entlüftungsvorrichtung für Apparate zur Behandlung von Holz mit Heifsluft.* An App. zur Behandlung von Holz mit Heifsluft sind am Boden der Beschickungskammer Hähne angeordnet, um die sich hier ansammelnde kältere Luft zeitweise auszulassen. Das Öffnen u. Schliefsen der Hähne wird von einem gemeinschaftlichen Getriebe aus bethätigt. (Patentbl. **20**. 434. DRP. 102644. 13/4. 98.)

Joseph Bleibinhaus, Kirchseeon u. **Alois Pettendorfer**, München, *Imprägnierkesselanlage.* Bei der Imprägnierkesselanlage ist der Heizraum teils vom Imprägnierraum, teils vom Imprägnierflüssigkeitsbehälter umgeben. Durch geeignet angebrachte verschliefsbare Öffnungen kann der Heizraum sowohl mit dem Imprägnierraum als auch mit dem Flüssigkeitsbehälter in direkte Verb. gebracht werden. (Patentbl. **20**. 434. DRP. 102645. 12/7. 98.)

Gespinstfasern. **Franz Szymanski**, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zum Spalten von Bananenfasern in verspinnbare Fäserchen.* Die Bananenfasern werden in möglichst feine, zum Verspinnen geeignete Fäserchen dadurch gespalten, dafs das rohe oder gehechelte Fasergut an zwei nahe aneinander liegenden Stellen festgeklemmt und nach völliger Anstellung der Klemmstellen unter Druck so lange gerieben wird, bis sich die zum Verspinnen geeigneten feinen Fäserchen gebildet haben. Die Vorrichtung hierzu besteht aus zwei gegenüberliegenden Leistengruppen, deren Leisten

zum Festklemmen der Fasern dienen, und die durch Lösen der Klemmvorrichtung eine Änderung der Klemmstellen ermöglichen. (Patentbl. **20**. 450. DRP. 102915. 25/3. 98.)

Alfred Rom, Lian b. Christiania, Norwegen, *Vorrichtung zur Gewinnung von Torffasern.* Bei dieser Vorrichtung zur Gewinnung von Torffasern bewegen sich nach derselben Richtung, aber mit verschiedener Geschwindigkeit zwei mit Stiften oder Messern besetzte Bänder, zwischen welchen der Torf hindurchgeht, derart, daſs die Messer des schneller bewegten, oberen Bandes die Fasern mitnehmen, welche hierauf entfernt werden. Die Messer haben einen linsenförmigen Querschnitt, um die Bewegung durch die Torfmasse zu erleichtern. (Patentbl. **20**. 450. DRP. 102988. 6/9. 98.)

Massen, künstliche. **F. H. Stracke**, Nürnberg, *Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse.* Nitrocellulose wird mit Harzseife und fein verteilten harz- oder bitumenreichen Körpern, z. B. gemahlener, harzreicher Baumrinde, Holzmehl oder harzreichen Hölzern, Torf oder bituminösem Schiefer, innig gemischt und die Mischung heiſs gepreſst. (Patentbl. **20**. 434. DRP. 102962. 9/2. 98.)

Carl Wittkowsky, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer lederartigen Substanz aus Holz.* Holz wird in der Hitze und eventuell unter Druck mit einer leimartigen Substanz behandelt, die in bekannter Weise durch Behandlung stärkemehlhaltiger Substanzen mit Ätzalkalien erhalten wird. Die Behandlung geschieht zu dem Zweck, ein lederartiges Prod. zu erhalten. (Patentbl. **20**. 434. DRP. 102963. 24/4. 98.)

Nahrungsmittel. **Gustav Stoff**, Berlin, *Maschine zum Formen von Kugeln, Eiern und dgl. aus teigigen Massen.* (Patentbl. **20**. 473. DRP. 102966. 18/5. 97.)

Leo Paul Dithmer, Schwerte i. W., *Verfahren zur Herstellung von Rahmkonserve.* Sterilisierter Rahm wird unter vorsichtigem Rühren mit reinem Milchzucker vermischt. Aus dieser Masse, die in eine Teigspritze gefüllt wird, werden bei mäſsigem Druck Gebilde von groſser Oberfläche geformt. Dieselben werden mittels eines Luftstromes äuſserlich getrocknet und dadurch mit einem harten, krustenartigen Mantel umgeben, welcher die Präparate bei entsprechender Aufbewahrung lange frisch und unverändert erhält. (Patentbl. **20**. 439. DRP. 102967. 12/10. 97.)

Louis Rühl, Worms a. Rh., *Einrichtung zur Belebung von Leitungswasser durch Kohlensäure.* (Patentbl. **20**. 439. DRP. 102675. 12/8. 97.)

Walter Müller, Berlin, *Säuerungsverfahren für zur Herstellung von Margarine dienende Milch.* Die Mager- oder Vollmilch, welche zur Herstellung von Margarine dient, wird während des Säuerungsvorgangs luftdicht abgeschlossen, um eine Verflüchtigung der sich bildenden aromatischen Stoffe zu verhindern und schädliche äuſsere Einflüsse abzuhalten. Der luftdichte Abschluſs wird durch Übergieſsen der Milch mit Fett u. dgl. erreicht. (Patentbl. **20**. 439. DRP. 102824. 19/7. 98.)

Alexander Bernstein, *Verfahren zur Gewinnung eines aus Albumin und Caseïn bestehenden Produktes für Backzwecke.* Das aus Magermilch erhaltene Prod. soll beim Backen als Ersatz für Eier dienen. Magermilch wird behufs Gerinnung ihres Albumins auf etwa 95° erhitzt, worauf man, eventuell unter Zusatz von Mehl oder dgl., das Caseïn ausfällt, welches hierbei das bereits vorher geronnene Albumin in vollkommen gleichmäſsig feiner Verteilung in seine M. einschlieſst. Die so ausgefällte M. wird dann einer mechanischen Verarbeitung unterworfen, welche sie in einen rahmartigen Zustand überführt. (Patentbl. **20**. 473. DRP. 103156. 5/1. 98.)

Gärungsgewerbe, Zucker. **Jean Effront**, Brüssel, *Verfahren zur Gewöhnung von Hefe an die Dextringärung.* Die Hefe wird an die Dextringärung gewöhnt, indem man die Hefe in Zuckerlsgg. mit allmählich steigendem Gehalt an geeigneten Nährstoffen und derartigen Lsgg. mit steigendem Dextrin- und fallendem Zuckergehalt züchtet. Zu diesem Zwecke läſst man die Hefe zunächst in zahlreichen Wiederholungen eine Zuckerlsg. vergären, welcher Nährstoffe, die, wie Kaliumnitrat und Aldehyd, keinen organischen Stickstoff enthalten, zugesetzt worden sind. Alsdann steigert man die Menge jener Stoffe und fährt damit bis zur Maximumgrenze fort. Die auf diese Weise gewonnene Hefe wird in einer dextrinhaltigen Maische,

bezw. Zuckerlsg., welcher die oben erwähnten Nährstoffe zugesetzt werden, weiter gezüchtet und unter allmählicher Verringerung und endlichem Fortlassen des Zuckergehaltes dahin gebracht, daſs die vergorene Dextrinmaische zur Vergärung technischer Dextrinmaische geeignet wird. (Patentbl. **20**. 479. DRP 102631. 3/4. 98.)

Heinrich Barczewski, Langfuhr b. Danzig, *Gärspund, welcher das Ablesen des Druckes zuläſst.* (Patentbl. **20**. 479. DRP. 102632. 29/4. 98.)

Otto Rötzsch, Leipzig, *Mit Reinigern versehene Preſsflügel für Schnitzelpressen.* (Patentbl. **20**. 462. DRP. 103057. 4/8. 98.)

Photographie, Reproduktion. **Noël Ponsolle**, Paris. *Vervielfältigungsapparat.* (Patentbl. **20**. 446. DRP. 102438. 8/3. 98.)

Raphael Eduard Liesegang, Düsseldorf, *Herstellung von mit Halogensilber-Gelatine-Emulsion überzogenen Metallplatten für photomechanische Zwecke.* Für diejenigen photomechanischen Prozesse, bei denen das Relief von belichteten Halogensilberemulsionen technische Verwendung findet, werden, um Rkk. von Emulsion und Unterlagsplatte zu verhindern, Unterlagsplatten aus versilbertem Metall (Kupfer, Messing, Zink) genommen. (Patentbl. **20**. 456. DRP. 102968. 3/10. 97.)

Arthur Baermann, Berlin, *Verfahren zur Herstellung photographischer Mattpapiere.* Photographisches Papier wird nach dem Erhärten der aufgetragenen Emulsion oberflächlich mit einem Schleifmittel matt geschliffen. (Patentbl. **20**. 456. DRP. 102969. 17/11. 97.)

H. J. Burger, Zürich, *Lithographische Laviertusche.* Gewöhnliche lithographische Tusche wird mit einem Zusatz von Schellack und syrischem Asphalt in einem äth. Öl, wie Terpentinöl, gelöst. Diese Tusche soll dem Ätzmittel proportional der Dicke, in der sie aufgetragen ist, widerstehen. (Patentbl. **20**. 448. DRP. 103043. 1/1. 98.)

Valentin Vaucamps, Paris, *Verfahren zur Herstellung mehrfarbiger Pigmentbilder für die Betrachtung bei auffallendem und durchfallendem Licht.* Bringt man mehrere, mit verschiedenen Pigmenten gefärbte Chromgelatinebilder über einander, belichtet unter einem Negativ und wäscht aus, so werden unter den dunkleren Stellen des Negativs mehr Schichten weggewaschen als unter den helleren. Es entsteht also ein farbig wirkendes Reliefbild. Dies Verf. ist bekannt. Die so erzeugten Bilder kann man aber in der Durchsicht nicht betrachten. Um dies zu ermöglichen, wird das fertige Bild mit der reliefartigen Vorderseite gegen eine ebene Glasplatte gepreſst, bis die Vorderseite glatt wird, und das Relief in die ursprünglich glatte Rückseite durchgedrückt wird. Von dieser werden dann die Unebenheiten mit einem Meiſsel entfernt, so daſs eine gleichmäſsig dünne, aber verschiedenfarbige Haut entsteht. (Patentbl. **20**. 456. DRP. 103063. 17/10. 96.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines in Wasser entwickelbaren Positivlichtpauspapiers.* Der lichtempfindlichen Schicht eines nach bekanntem Verf. erzeugten Positivlichtpauspapiers (sogen. Eisenweinsäurepapiers) wird eine zweite, den Entwickler enthaltende Schicht zugefügt, bestehend aus einem Gemisch von Galluss. oder anderen, Eisenoxydsalze färbenden Stoffen mit Weins. oder anderen, die vorzeitige Farbstoffbildung zwischen Entwickler und lichtempfindlichem Körper hindernden SS., welches Gemisch in Form einer Lsg. auf die vorher getrocknete lichtempfindliche Schicht entweder von der Vorder- oder von der Rückseite aufgetragen wird. Die Papiere sind nach der Belichtung durch einfaches Eintauchen in W. zu entwickeln. (Patentbl. **20**. 493. DRP. 103313. 26/3. 98.)

The Cornwall Printing Press Company, *Verfahren zur Vorbereitung von Aluminiumplatten zum Umdruck.* Aluminiumplatten werden in der Weise für das Umdruckverf. vorbereitet, daſs die geschliffenen Platten in einem Bade von 20%ig. Salpeters. mit einem Zusatz von $1\frac{1}{2}$—2% Fluorwasserstoffsäure so lange behandelt werden, bis ihre Oberfläche von Fremdkörpern befreit ist und eine gleichmäſsige Körnung angenommen hat, worauf nach Abspülen mit W., bezw. nach Abstumpfen der S. die Platte sofort zum Umdruck verwendet werden kann. (Patentbl. **20**. 464. DRP. 103437. 20/8. 96.)

Sprengstoffe. **Aluminium- und Magnesiumfabrik**, Hemelingen b. Bremen, *Blitzlichtpulver*. Die leichte Oxydierbarkeit des Magnesiums (insbesondere bei Ggw. sauerstoffabgebender Substanzen) wird verhindert, wenn dieses sich in der Form einer Legierung von Magnesium mit Aluminium befindet. Diese Legierung hat zugleich den Vorteil, sich sehr leicht pulverisieren zu lassen. Zur Herstellung der Legierung wird das Magnesium mit dem Aluminium bei Ggw. eines Flufsmittels, welches vor Oxydation schützt, zusammengeschmolzen. Die Legierung ist leicht schmelzbar, silberweifs und äufserst spröde. Durch eine Flamme geblasen oder mit Sauerstoff abgebenden Substanzen gemischt und entzündet, verbrennt das Pulver der Legierung mit prasselndem Geräusch und einem intensiven, weifsen, besonders für Signalzwecke geeignetem Licht. Das Pulver eignet sich deshalb besonders zur Füllung von Blitzpatronen zu Signalzwecken, da auch bei längerem Liegen derselben eine Oxydation des Metallpulvers und Verderben der Patronen nicht eintritt. (Patentbl. **20**. 496. DRP. 103162. 28/9. 98.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Jean Bach**, Riga, *Verfahren und Apparat zur Gewinnung flüssiger Destillationsprodukte aus Holz und Holzabfällen bei ununterbrochenem Betriebe und ohne Aufwand von Brennstoff*. Das Verf., Teer, Rohessig mit Essigs. und Methylalkohol, auch Terpentinöl aus Holz und Holzabfällen bei ununterbrochenem Betriebe der Dest. zu gewinnen, beruht darauf, dafs letztere durch einen Strom h. brennbarer Gase, dem das vorgewärmte Holz, nach Befreiung vom Terpentinöl durch stark gespannten Wasserdampf, entgegengeführt wird, erfolgt. Dies Heizgas erhält man vermittelst der sonst als Nebenprod. resultierenden Holzkohle. Der zur Dest. erforderliche App. besteht aus einem Schachtofen mit in verschiedenen Höhen angebrachten Abzugsröhren. Die verschieden flüchtigen Prodd. werden durch diese Röhren bei bekannter Anordnung der Windzuführung (durch Einblasen von Luft in den unteren Teil des Schachtes oder durch Ansaugen von oben her) zur Kondensation abgeleitet, während die sonst bei der trockenen Dest. in gleicher Weise gewonnene Holzkohle bis auf die Mineralbestandteile vollständig vergast wird. (Patentbl. **20**. 463. DRP. 102957. 7/9. 97.)

Albert Neumann, Berlin, *Verfahren zur Darstellung phosphorhaltiger u. durch Mineralsäuren fällbarer Zellsubstanzen*. Als Ausgangsmaterial dienen alle Organe und Säfte des tierischen und pflanzlichen Organismus, welche entwickelungsfähige, kernhaltige Zellen enthalten. Zur Darst. wird dieses Material zunächst in schwach essigsaurem W. gekocht, zerkleinert und dann in einer wss. Alkalilsg., welcher man zweckmäfsig Salze anorganischer SS. hinzufügt, entweder (*a*) kürzere oder (*b*) längere Zeit erhitzt. In beiden Fällen neutralisiert man mit der dem angewendeten Salze zugehörigen organischen S., filtriert und engt die Lsg. ein. Nun fällt man die nach (*a*) oder (*b*) erhaltenen Verbb. durch A. als Salze aus und reinigt sie durch Auflösen in W., Filtrieren und Fällen mittels A., indem man eine geringe Menge des Salzes der organischen S. hinzufügt. Die gereinigte Salzlsg. liefert mit A. allein keine Fällung. Aus diesen Lsgg., wss. oder alkoh., können die Körper (*a*) und (*b*) durch Mineralss. abgeschieden werden. Die erhaltenen phosphorhaltigen Verbb. sind in W. sehr schwer l., und zwar *a* schwerer als *b*; fügt man jedoch Salze organischer SS. hinzu, so tritt Lsg. ein, welche im Falle *a*, falls sie 5%ig ist, gelatiniert, im Falle *b* dagegen nicht. Die beiden Körper stehen in naher Beziehung zu der bereits bekannten Nukleïns., sind aber mit ihr nicht identisch.

Der Vorteil dieses Verf. gegenüber älteren Methode erhellt aus der Angabe, dafs man z. B. aus 6 kg Kalbsthymus 180—200 g der Substanz *b*, welche der Nukleïns. am nächsten steht, gewinnt, während die früheren Verff. aus derselben Menge Material nur etwa 120 g oder gar nur 30—40 g Nukleïns. liefern. Der Hauptfortschritt des Verf. besteht darin, dafs man die Organe in der Wärme behandelt, vor deren Anwendung man sich bisher hauptsächlich deshalb scheute, weil die sogen. Nukleïns. eine in der Wärme leicht zersetzliche Substanz ist. Die nach dem beschriebenen Verf. darstellbaren Prodd. sollen zu Heilzwecken Verwendung finden. (Patentbl. **20**. 451. DRP. 103062. 14/4. 97.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der Monomethyl-, bezw. Monoäthyläther des Homobrenzkatechins*. In dem Verfahren des Patentes 95339 wird das o-Anisidin ersetzt durch die entsprechenden Homologen der Amidophenoläther.

Auch die Amidonaphtoläther lassen sich in dieses Verf. einführen u. liefern hierbei die entsprechenden Oxyäther.

m-Amido-p-kresoläthyläther z. B. wird in schwefelsaurer Lsg. diazotiert, u. diese Lsg. läfst man zu dem auf 135—140° in einem Abtreiber erhitzten Gemisch von W. und konz. Schwefels. Das entstehende Verkochungsprod. destilliert über u. scheidet sich, soweit in W. unl., aus. F. 58°. (Patentbl. **20**. 445. DRP. 103146. 30/3. 98. — II. Zus.-Pat. zu 95339. 16/12. 96.; vgl. I. Zus. 97012 C. **98**. II. 521.)

Georg Cohn, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Acetylleukomethylenblau und -äthylenblau.* P. EHRLICH u. A. LEPPMANN (Deutsch. med. Wchschr. **1890**. Nr. 23) wiesen die schmerzstillende Eigenschaft des Methylenblaues nach. Die Farbkraft der Substanz ist aber ein Hindernis für die allgemeine Anwendung, so dafs es zweckmäfsig erscheint, ein farbloses Derivat zu medizinischem Gebrauch zu besitzen. Hierzu ist das Acetylleukomethylenblau besonders geeignet. Diese Substanz will BERNTHSEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1828; LIEBIG's Ann. **230**. 156) durch Acetylierung von Leukomethylenblau erhalten haben. Aber der von dem genannten Forscher erhaltene Körper weicht in seinen wesentlichen Eigenschaften von dem nach vorliegendem Verf. dargestellten Acetylleukomethylenblau ab.

Man erhält das Acetylleukomethylenblau quantitativ, wenn man die Reduktion des Farbstoffes und die Acetylierung der Leukobase in einer Operation vornimmt, indem man das Methylenblau mit einem Gemisch von Eg. und Essiganhydrid übergiefst, durch allmähliches Eintragen von Zinkstaub reduziert u. nach erfolgter Entfärbung noch 1—2 Stdn. kocht. Ganz analog gewinnt man das Acetylleukoäthylenblau. Das vorliegende Verfahren vermeidet die überaus mühsame Isolierung des empfindlichen Leukomethylenblaues. — In reinem Zustande bildet *Acetylleukomethylenblau*, $C_{18}H_{21}N_3OS$, Gruppen harter Nadeln, die bei 179—181° schm. und in h. Eg. reichlich l. sind; swl. in Ä., wl. in h. A. und Bzl. Sie sind geschmacklos und spalten im Organismus Methylenblau ab. Die salzsaure Lsg. scheidet, mit Eisenchlorid versetzt, grüne, metallisch glänzende, feine Nadeln ab. Überaus charakteristisch ist das Pikrat des Acetylleukomethylenblaues. Es fällt beim Vermischen der äth. Lsgg. der Komponenten als sehr voluminöser gelber Nd. aus, der sich in der Fl. nach wenigen Minuten in ein schweres, feinkrystallinisches, braunrotes Pulver verwandelt und aus A. in grünlich braunen, glitzernden Blättchen vom F. 183° krystallisiert. *Acetylleukoäthylenblau* schm. bei 179—180°. (Patentbl. **20**. 445. DRP. 103147. 7/6. 98.)

Constantin Fahlberg, Salbke-Westerhüsen a. E., *Verfahren zur Trennung von o- und p-Toluolsulfosäure vermittelst ihrer Zinksalze.* Die bisherigen Verss., die o- und p-Toluolsulfoss. zu trennen, sei es als solche oder in Form von Salzen, haben zu einer befriedigenden Lsg. nicht geführt, insofern die Erzielung einer möglichst reinen o-Toluolsulfos. in Frage kommt. Zur Trennung der beiden SS. hat M. LANGE (DRP. 57391; vgl. C. **91**. II. 510 und Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. Ref. 57) vorgeschlagen, die verschiedene Löslichkeit beider in schwach verd. Schwefels. zu verwerten. Die Trennung in Form von Salzen wurde bereits 1865 von ENGELHARDT und LATSCHINOFF angeregt, und zwar empfahlen dieselben, die verschiedene Löslichkeit der o- und p-toluolsulfosauren Kaliumsalze in W. zu benutzen. Hierbei bleibt aber ein erheblicher Teil des p-toluolsulfosauren Kaliums mit der o-Verb. in Lösung.

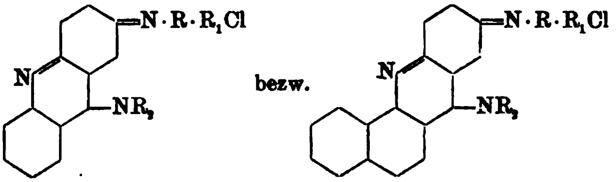
Es wurde nun gefunden, dafs der Unterschied in der Wasserlöslichkeit von o- und p-toluolsulfosaurem Zink so stark ist, dafs er ermöglicht, die Hauptmenge des p-toluolsulfosauren Zinks, und zwar in fester, krystallinischer Form, zur Abscheidung zu bringen. Zur Darst. der Zinksalze können entweder die freien SS. mit Zinkcarbonat neutralisiert werden, oder man setzt die Kalksalze mit Zinksulfat um. Die Lsg. der Zinksalze wird so weit eingeengt, dafs nur die p-Verb. zur Ausscheidung kommt, dagegen das o-toluolsulfosaure Zink mit wenig o-toluolsulfosaurem Zink in Lsg. bleibt. Die Lsg. wird mit Pottasche oder Soda behandelt, u. die so erhaltenen Alkalisalze werden zwecks Darst. von Saccharin zu benzoësulfosaurem Alkali oxydiert. (Patentbl. **20**. 464. DRP. 103299. 11/3. 98.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Homologen des Phloroglucins.* Das Verf. stellt eine Neuerung des durch das Hauptpatent 102358 geschützten dar, welche darin besteht, dafs an Stelle von Salzen des Tri-

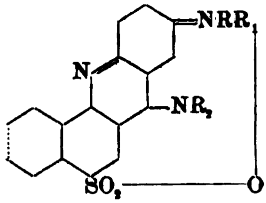
amidobenzols hier die mineralsauren Salze des 1-Methyl-2,4,6-triamidobenzols, des 1,3-Dimethyl-2,4,6-triamidobenzols u. des 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-triamidobenzols durch Erhitzen mit W. auf ca. 100° in die Homologen des Phloroglucins (1-Methyl-2,4,6-trioxybenzol, 1,3-Dimethyl-2,4,6-trioxybenzol und 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trioxybenzol) übergeführt werden. — *1-Methyl-2,4,6-trioxybenzol*, zu Krusten verwachsene Nadeln, ll. in W., geben mit Eisenchlorid eine violette Farbrk. u. zeigen auch eine der des Phloroglucins ähnliche Fichtenspanrk.; F. 214—216°. — *1,3-Dimethyl-2,4,6-trioxybenzol*, prächtige Krystallnadeln aus Xylol, F. 163°; giebt mit Eisenchlorid eine rotviolette Farbrk. und bringt gleich dem Phloroglucin eine Fichtenspanrk. hervor, die aber viel intensiver ist und einen blauvioletten Farbenton zeigt. Aus W. kryst. es mit 2 Mol. Krystallw. — *1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trioxybenzol*, farblose Nadeln aus Eg., F. 184°. Die wss. Lsg. wird durch Eisenchlorid erst rotviolett, dann braunviolett gefärbt und giebt endlich mit überschüssigem Eisenchlorid eine grauviolette Fällung. Giebt keine Fichtenspanrk. Silbernitrat wird reduziert. (Patentbl. **20.** 500. DRP. 103683. 21/5. 98. — Zus.-Pat. zu 102358. 28/12. 97.; vgl. C. **99.** I. 1263.)

Farbstoffe, Anstriche. **Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Aposafraninsulfosäuren.* Aposafranine von der allgemeinen Formel I., wobei RR_1 u. R_2 ein substituiertes oder nicht substituiertes fettes oder aromatisches Radikal bedeuten, gehen durch Behandeln mit Sulfiten oder Bisulfiten in der Wärme in Leukoverbb. über, welche sich an der Luft zu Farbstoff-

I.



II.



sulfoss. oxydieren. Die Sulfogruppe greift höchst wahrscheinlich in die Parastellung zum Azinstickstoff ein, so dafs den neuen Prodd. die typische Konstitutionsformel II. zukommen dürfte.

Die neuen Sulfoss. sind, soweit sie l. sind, Farbstoffe, welche Wolle in saurem Bade in ähnlicher Nüance anfärben, wie die unsulfonierten Prodd. Durch Behandeln mit Ätzalkali entstehen aus den neuen Prodd. *Safraninone*, durch Ammoniak oder primäre Amine Safraninfarbstoffe. (Patentbl. **20.** 465. DRP. 102458. 5/7. 98.)

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus alkylsubstituierten β_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-sulfosäuren.* Die gemischten Disazofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl und alkylierten γ-SS. zeichnen sich vor denen aus nicht alkylierten und der phenylierten γ-S. durch wesentlich andere Töne u. bessere Löslichkeit aus. Die Darst. geschieht durch Kombination der nach den Patenten 44797, [Bayer & Co.] 57857 oder 74593, [Cassella & Co.] (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **21.** Ref. 813, **24.** Ref. 815 u. **27.** Ref. 692, bezw. C. **91.** II. 856 u. **94.** II. 349) erhaltenen Zwischenkörper aus 1 Mol. Tetrazoverb. u. 1 Mol. γ-S., Salicyls. oder Amidonaphtoldisulfos. H mit 1 Mol. alkylierter γ-S. in alkal. Lsg. Die Kombination kann auch in umgekehrter Reihenfolge geschehen, da die alkylierten γ-SS. ebenfalls leicht Zwischenkörper mit der Tetrazoverb. liefern.

Die Nüancen der erhaltenen Farbstoffe sind:

mit Tolidin + Amidonaphtolsulfosäure + γ-Monomethyl- oder -äthyl-γ-säure: rötlich-schwarz,

mit Benzidin + Diäthyl-γ-säure + H-Säure: schwärzlich blau,

mit Benzidin + Salicylsäure + Dimethyl-γ-säure: gelblich katechubraun.

(Patentbl. **20.** 466. DRP. 103149. 24/12. 95.)

Schlufs der Redaktion: den 14. Aug. 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 10. 6. September.

Apparate.

E. Prior, *Ein neuer Thermoregulator für elektrisch geheizte Thermostaten.* Das Prinzip des App. ist, dafs durch die Ausdehnung einer Quecksilbersäule und Übertragung derselben auf einen leitenden Stab ein elektrischer Strom geschlossen oder unterbrochen wird. Der Thermoregulator, der gesetzlich geschützt ist, gestattet die Temperatur auf 0,3 bis 0,6° konstant zu erhalten. Er wird von dem Mechaniker Richard Hennig in Erlangen für 25 Mark angefertigt. (Sep.-Abdruck aus dem Baier. Brauer-Journal **9**. 315—16.) Woy.

Theodore William Richards, *Ein elektrischer Trockenofen.* Der Vf. empfiehlt die Erwärmung von Trockenschränken durch Glühlampen oder Platinwiderstände, weil man dabei die Trockenräume aus Glas oder Porzellan herstellen kann und die Gefahr der Verunreinigung durch die Feuergase und durch die unedlen Metalle vermeidet, aus denen sonst die Trockenapparate hergestellt werden. Die Zirkulation der Luft oberhalb der Widerstände mufs durch Flügelräder bewirkt werden, weil sonst sehr grofse Temperaturunterschiede im Trockenraum auftreten. (Amer. Chem. J. **22**. 45—49. Juli. Harvard College.) Bodländer.

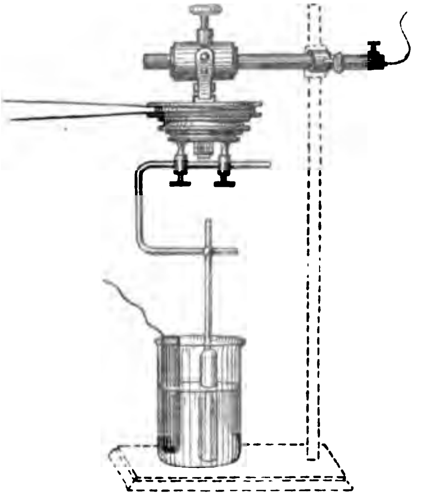


Fig. 23.

Fig. 24.

A. Minozzi, *Über eine Modifikation des Sprengel'schen Pyknometers.* (Gaz. chim. ital. **29**. I. 406—7. — C. **99**. II. 82.) Roth.

Sydney Young, *Über die relative Wirksamkeit der verschiedenen Formen von Destillierkolben.* (J. Chem. Soc. London **75**. 679—710. Juli. Bristol. University College. — C. **99**. II. 161.) Posner.

Max Kähler und **Martini**, *Über einige Laboratoriumsapparate. 1. Trockenkasten für konstante Temperaturen von 100—105° nach Kähler* (Fig. 25). Die Seitenwände, Decke und Boden sind doppelwandig und kommunizieren. Der Boden des Kastens ist mit einem System senkrecht stehender Röhren versehen, die unten 4 cm hervorragen und durch die Heizflamme zunächst erhitzt werden. Hierdurch ist beständige Luftzirkulation im Inneren des Kastens bedingt, so daſs der Trockenprozeſs schnell und sicher vor sich geht.

Rührelektrode nach R. Berlin (Fig. 23). Die Elektrode bewegt sich um eine isolierte Axe, indem der Strom durch einen Schleifkontakt zugeführt wird. Die Elektrode dient also gleichzeitig als Rührer. Das Laufrad wird durch eine Turbine getrieben.

Wägegläschen nach Dr. Holde zur Entnahme von an der Luft veränderlichen (z. B. verdunstenden) Flüssigkeiten. Die Konstruktion ist aus Fig. 24 ersichtlich. Oben ist ein Gummiball aufgesetzt.

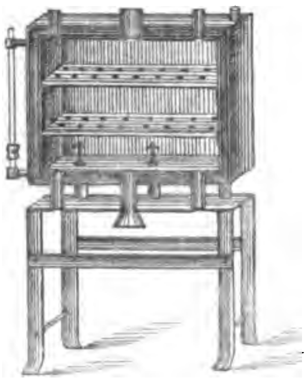


Fig. 25.

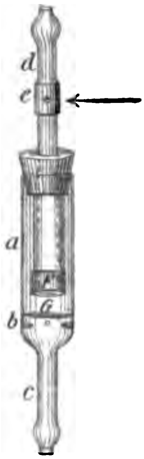


Fig. 26.

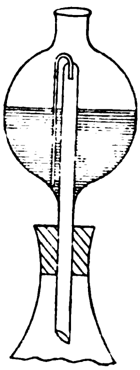


Fig. 27.

Rückschlagventil für Wasserstrahlluftpumpen nach Dr. Bölsing (Fig. 26). Ein 4—5 cm langer Cylinder von etwa 18 mm innere Weite hat unten bei *b* drei Einschnürungen, auf denen eine fein geschliffene Metall- oder Glasplatte aufliegt. Eine zweite 12 cm lange Röhre *d* hat in der Mitte eine kleine 1 mm breite Öffnung *e*. Diese Röhre wird durch einen Gummipfropfen in die Röhre *a* eingesetzt. Über das Ende *f* wird ein Gummipfropfen oder dicker Gummischlauch gezogen, so daſs die Öffnung nur ein wenig überragt wird und das Rohr *d* so weit eingeschoben, daſs *f* von der Platte bei *b* nur 2 mm entfernt ist. Die Öffnung *e* wird durch einen dickwandigen Gummischlauch verschlossen. Sobald die Wasserstrahlpumpe abgestellt wird, wird die Platte sofort gegen *f* gedrückt, so daſs auch nicht eine Spur W. in den Rezipienten gelangen kann u. das Vakuum unvermindert bleibt. Soll das Vakuum aufgehoben werden, so verschiebt man den die Öffnung *e* deckenden Gummischlauch. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 710—12. 25/7.) Woy.

Heinrich Göckel, *Aufsatz mit Heberverschluſs für Reduktionskölbchen.* Der von Contat (Chem.-Ztg. **22**. 298; C. **98**. I. 1049 angegebene Aufsatz zur Abhaltung von Luft bei Reduktionen mittels Zink in s. Lsgg. ist technisch schwer herstellbar. Vf. hat ihn in der aus Fig. 27 ersichtlichen Form abgeändert. Von der als Absperrfl. dienenden gesättigten Natriumdicarbonatlsg. wird praktisch anfangs nur so viel ein-

gefüllt, dafs der längere Schenkel des Heberröhrchens eben eintaucht, erst beim Abstellen des Kochens der Rest nachgegeben. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 620—21. 27/6. Chem. Lab. dér thüring. Glasinstrumentenfabrik von ALT, EBERHARDT und JÄGER in Ilmenau.) WOY.

A. Gawalowski, *Neue Apparate. Apparat zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff etc.* Das in *A* (Fig. 28) aus einem ringförmig gegossenen Stück Schwefeleisen *S* entwickelte Gas streicht durch *B* u. *C*, wo es über Baumwolle u. Schwefelleberstücke getrocknet wird und gelangt von hier aus zum Gebrauche. *D* vermittelt die Sperrung des Gases nach *C*, wo dann der Gasrest, solange noch Spannung in *A* herrscht, durch *E*, worin über *e* etwas Baumwolle ist, nach *F* in ein Gefäfs mit W., NH_3 oder Kupfervitriollsg. zur Absorption geht. Das Glasventil *e* in *E* schliefst sich bei Nachlafs des Gasdruckes *A* selbstthätig. Bei *G* wird die Eisenvitriollsg. abgelassen. Die Gleitstäbe *H* u. *D* werden mit Paraffinöl gedichtet und viskos erhalten.

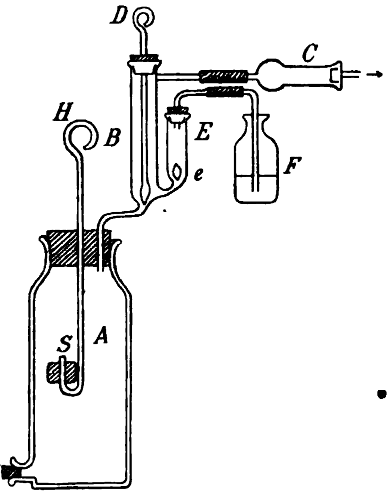


Fig. 28.

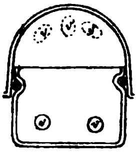


Fig. 29.

Exsikkator nach Gawalowski. Bei dem neuen Exsikkator (Fig. 29) fällt ein Aufschliff gänzlich fort. Die Dichtung wird durch einen Kautschukring *K* besorgt. Die Vertiefungen *V* im Glase sollen die Öffnung der Dose erleichtern. (Österr. Chemiker-Ztg. **2**. 412—13. 1/8. Raitz.) WOY.

Heinrich Göckel, *Über die geaichten Aräometer.* Unter Beziehung auf seinen Artikel (Z. f. angew. Ch. **1898**. 867; C. **98**. II. 841) fordert Vf., dafs auf den Aräometern selbst sowohl die Normaltemperatur, wie auch die Temperatur des W., auf welche die D. bezogen ist, angegeben werden. Bei Saccharimetern macht es in der Nähe von 20° Brix 0,41° aus, ob die Aichung auf W. von 20° oder von 4° bezogen wird. Laktodensimeter werden in München auf W. von 15°, in Ilmenau auf W. von 4° bezogen, was einen vollen Milchgrad Unterschied ausmacht. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 712—15. 25/7.) WOY.

Paul Fuchs, *Über die Werte empirischer Aräometerteilungen.* Vf. hat an zuverlässigen Aräometern mit empirischen Skalen Bestimmungen ausgeführt und deren Ergebnisse in Tafeln niedergelegt. Zum Vergleich dient die moderne rationelle Beaumé-Skale, nach der Formel berechnet $d_n = \frac{144,32}{144,32 - n}$, in welcher d die D. bei n° bedeutet. Die Tafel zum Aräometer nach BECK, bekannt unter dem Namen „Laugenprober nach BECK“, ist nach der Formel $d_n = \frac{170,0}{170,0 - n}$ berechnet, die

zum Aräometer von CARTIER nach der Formel $d_n = \frac{137,61}{126,85+n}$. Die Zahlenwerte der Ölwage nach FISCHER sind berechnet nach der Formel $d_n = \frac{400}{400+n}$. Eine Tafel der Gradaräometer für schwere und leichte Öle giebt die Beziehungen der DD. und der Ölgrade. Zwei weitere Tafeln geben die Skalen des Prozentsalinometers u. des hundertteiligen Aräometers für Essig. (Z. anal. Ch. **38**. 333—41. Juni. [24/5.].) WOY.

B. H. Hite, *Methode zur Ausführung chemischer Reaktionen unter hohen Drucken.* Es werden Stahlcylinder beschrieben, in denen die in Glas oder Metall befindlichen wss. Lsgg. einem sehr hohen Druck bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt werden können. Die Apparate wurden bisher zur Unters. des Einflusses des Druckes auf Bakterien in Milch und anderen Nahrungsmitteln benutzt. (Amer. Chem. J. **22**. 80 bis 86. Juli. Morgantown W. Va.) BODLÄNDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

L. W. Winkler, *Methode zur Bestimmung der Dampfdichte* Zur Bestimmung der DD. leicht flüchtiger Substanzen empfiehlt Vf. ein einfaches, leicht ausführbares Verf., das auf drei Wägungen eines und desselben Gefäfses beruht, das nach einander mit Luft, einem Gase von bekannter Dichte und dem zu untersuchenden Dampfe gefüllt wird. Die auf Luft bezogene DD. wird aus der Formel $\frac{b(d-1)}{a} + 1$ erhalten, in der a der Gewichtsunterschied zwischen dem mit Luft und mit einem Gase oder Dampfe bekannter Dichte gefüllten Gefäfse bedeutet, b der Unterschied zwischen dem mit dem Dampfe der zu untersuchenden Substanz und dem mit Luft gefüllten Gefäfse und d die auf Luft bezogene DD. des Gases oder Dampfes von bekannter Dichte.

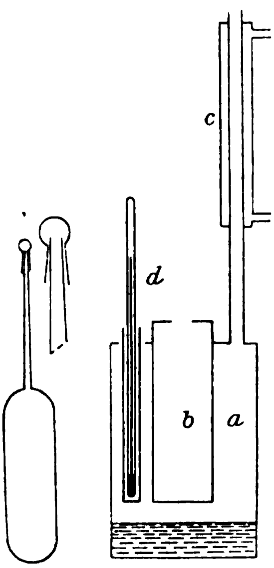


Fig. 30.

Zur Bestimmung dient ein etwa 100 ccm fassendes, dünnwandiges Gefäfs (Fig. 30) mit lang ausgezogenem Halse, der durch ein aufgeschliffenes Glashäubchen verschliefsbar ist. Zur Erwärmung wird es in das in einem Dampfbade befindliche Kupferrohr b eingesetzt, c ist ein Kühler, d ein Thermometer, a eine Fl. von geeignetem Kp. Zuerst wird das Gewicht des auf die konstante Temperatur des Dampfbades erhitzten, mit trockener Luft gefüllten Gefäfses bestimmt. In das gewogene Glashäubchen wird etwas Schmierfett, gleiche Teile gelben Vaselins und gelben Wachses, gethan, das Gewicht der verwendeten Fettmenge festgestellt, das Häubchen aufgesetzt und das Gefäfs nach dem Erkalten gewogen. Das Gefäfs wird dann nach sorgfältiger Entfernung des Schmierfettes mit einem Gase von bekannter Dichte, z. B. CO_2, gefüllt und nach dem Erhitzen, Absperren und Erkalten wieder gewogen. Endlich giebt man mit einem Kapillartrichter 1—2 ccm der zu untersuchenden Substanz in das Gefäfs und verfährt wie oben. (Chem.-Ztg. **23**. 627. 2/8. Univ.-Lab. von Prof. C. v. THAN-Budapest.) WOY.

Enrico Boggio-Lera, *Über die Siedetemperatur der Verbindungen der allgemeinen Formel* $CH_3—(CH_2)_n—R$. Nach kurzem Hinweis auf die verschiedenen Verss., Formeln für die KpKp. homologer Reihen organischer Körper aufzustellen, giebt Vf. für diesen Zweck die Gleichung:

$$T = k\sqrt{M + c}$$

an, wo T die Siedetemperatur in absoluten Graden, M eine Zahl, gleich dem Molekulargewicht, k und c Konstanten bedeuten, deren Werte im allgemeinen von einer homologen Reihe zur anderen sich ändern (c kann positiv und negativ sein). Die Formel gilt für alle Verbb. $CH_3—(CH_2)_n—R$, wo $n = 1,2 \cdots$ ist, aber nicht, wo $n = 0$, da die ersten Glieder der Reihen auch kaum als ähnlich konstituierte Verbb. aufgefafst werden können. In der folgenden Tabelle finden sich die einzelnen Formeln für die verschiedenen homologen Reihen zusammengestellt:

$T = 38{,}66\sqrt{M - 10}$ für die Monochlorderivate der KW-stoffe

$T = 38{,}98\sqrt{M - 45}$ für die Monobromderivate der KW-stoffe

$T = 39{,}10\sqrt{M - 78}$ für die Monojodderivate der KW-stoffe

$T = 36{,}71\sqrt{M + 18}$ für die Amine

$T = 31{,}04\sqrt{M + 81}$ für die Nitroderivate

$T = 35{,}63\sqrt{M + 27}$ für die Methylketone

$T = 36{,}93\sqrt{M + 4}$ für die Alkylformiate

$T = 36{,}28\sqrt{M + 5}$ für die Alkylacetate

$T = 36{,}44\sqrt{M + 2}$ für die Alkylpropionate

$T = 36{,}61\sqrt{M - 1}$ für die Alkylbutyrate

$T = 36{,}12\sqrt{M + 4}$ für die Alkylvalerianate

$T = 35{,}71\sqrt{M + 8}$ für die Alkylhexylate

$T = 35{,}35\sqrt{M + 12}$ für die Alkylheptylate

$T = 35{,}02\sqrt{M + 16}$ für die Alkyloktylate

$T = 37{,}32\sqrt{M - 6}$ für die Äthylalkyläther

$T = 37{,}22\sqrt{M - 6}$ für die Propylalkyläther

$T = 37{,}18\sqrt{M - 6}$ für die Butylalkyläther

$T = 36{,}17\sqrt{M + 4}$ für die Heptylalkyläther

$T = 36{,}47\sqrt{M + 26}$ für die Phenylalkyläther

$T = 36{,}87\sqrt{M + 17}$ für die o-Kresolalkyläther

$T = 36{,}20\sqrt{M + 29}$ für die p-Kresolalkyläther

$T = 36{,}44\sqrt{M + 26}$ für die m-Kresolalkyläther

Aus diesen Zahlen kann man folgendes Gesetz ableiten: „Die absoluten Siedetemperaturen der normalen Verbb. homologer Reihen der allgemeinen Formel $CH_3—(CH_2)_n—R$ sind die Quadratwurzeln von Zahlen, die eine arithmetische Reihe bilden“, oder anders ausgedrückt „die Quadrate der absoluten Siedetemperaturen der Derivate der normalen KW-stoffe von der allgemeinen Formel $CH_3—(CH_2)_n—R$ sind Zahlen einer arithmetischen Reihe“. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 441—59. 3/8. [März.] Königl.-techn. Inst. Catania.) Roth.

Roberto Salvadori, *Über die elektromotorische Kraft einiger Systeme von Konzentrationsketten und von Kupfer-Zinkketten mit organischen Lösungen.* (Vorläufige Mitteilung.) Die vom Vf. gefundenen Zahlen finden sich in Tabellen I. u. II. wiedergegeben.

Tabelle I.

Solvenzien	Salzsäure		Trichloressigsäure	
	Konzentration	Elektromotorische Kraft	Konzentration Gramme in 100 des Lösungsmittels	Elektromotorische Kraft
Wasser	—	—	6,65	0,830
	n/20	0,838	1,50	0,765
Methylalkohol	n/10	0,633	6,31	0,811
	n/20	0,608	1,12	0,877
Äthylalkohol	n/10	0,537	4,29	0,771
	n/20	0,605	1,07	0,735
Aceton	n/10	0,409	5,90	5,573
	n/20	0,410	0,95	0,495[1] 0,529[2]
Benzol	n/10	—	—	—
	n/20	—	—	—
Äther	n/10	—	—	—
	n/20	—	—	—

Tabelle II.

Konzentrationsketten	Elektromotorische Kraft
Wasser-Methylalkohol	0,0644 (Elektroden entfernt von einander) 0,0486 (Elektroden bei einander)
Wss. Lsg. von KCl 2,86%	0,0939
CH_3OH-Lsg. von KCl 1,43%	
Wss. und CH_3OH-Lsg. 1,43%	0,0939
Wasser-Äthylalkohol	0,0085
Wasser allein	0,1216
C_2H_5OH-Lsg. von KCl, 1,43%	
Gleich konz. Lsgg. in W. und C_2H_5OH	0,2577
CH_3OH und C_2H_5OH allein	0,0252
Konz. Lsg. in CH_3OH	0,0972
Verd. Lsg. in C_2H_5OH	
Gleich konz. Lsgg. in C_2H_5OH und CH_3OH	0,0000

Die hierbei auftretenden elektromotorischen Kräfte sind danach ziemlich schwach. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 498—500. 3/8. [April.] Allg. chem. Univ.-Lab. Padua.) ROTH.

A. Andreocci, *Über einige Beziehungen zwischen optischer Isomerie und Triboluminescenz* (vergl. GUCCI und GRASSI-CRISTALDI, Gaz. chim. ital. **22**. I. 18 und BRUGNATELLI, Z. Krystall. **27**. 78; C. **96**. II. 776). Der Verfasser glaubt, aus seinen bisherigen Verss. folgende Gesetzmäßigkeiten zwischen optischer Isomerie u. Triboluminescenz aufstellen zu können.

I. Zwei isomere optische Antipoden verhalten sich g l e i c h hinsichtlich der Triboluminescenz:

[1] Sofort.
[2] Eine Minute, nachdem die Elektroden eingetaucht waren.

	Tribolumineszenz		Tribolumineszenz
1. d-Santonigs., F. 180° 2. l-Santonigs., F. 180°	geringe	6. l-Äthyldesmotroposantonin, F. 82°	starke
3. d-Äthylsantonigs., F. 116° 4. l-Äthylsantonigs., F. 116° 5. d-Äthyldesmotroposantonin, F. 82°	starke	7. d-Acetyldesmotroposantonin, F. 154° 8. l-Acetyldesmotroposantonin, F. 154°	keine

II. Krystalle der racemischen Verbb. zeigen keine Tribolumineszenz, auch wenn sie sich aus tribolumineszierenden Formen zusammensetzen, so z. B. r-Santonigsäure, F. 153°, r-Äthylsantonigs., F. 125°, r-Desmotroposantonin, F. 198°, r-Äthyldesmotroposantonin, F. 106°, und r-Acetyldesmotroposantonin, F. 146°.

III. Optisch-aktive Isomere, die keine Antipoden bilden, verhalten sich auch hinsichtlich der Tribolumineszenz verschieden, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	Tribolumineszenz		Tribolumineszenz
1. d-Desmotroposantonin, F. 260°	keine	6. d-Äthylsantonigs., F. 120°	keine
2. d-Desmotroposantonin, F. 189°	geringe	7. d-Acetyldesmotroposantonin, F. 156°	starke
3. l-Desmotroposantonin, F. 194°	starke	8. l-Acetyldesmotroposantonin, F. 154°	keine
4. d-Äthyldesmotroposantonin, F. 169°	keine	9. l-Desmotroposantonigs., F. 176°	starke
		10. d-Santonigsäure, F. 180°	schwache
5. l-Äthyldesmotroposantonin, F. 82°	starke	11. l-Äthyldesmotroposantonigs., F. 127°	starke

IV. Die doppelt aktiven Formen, die sich aus zwei Komponenten zusammensetzen, die keine Antipoden sind, können Tribolumineszenz zeigen, wie z. B. das l-Acetyldesmotroposantonin, F. 142°, etc.

Vf. macht noch darauf aufmerksam, daſs alle Santoninderivate, welche die Eigenschaft der Tribolumineszenz darbieten, leicht vom amorphen in den krystallinischen Zustand übergehen und ferner die Erscheinungen des Überschmelzens u. der Übersättigung zeigen. Jedenfalls ist die Tribolumineszenz ein für das Studium und die Charakteristik der einzelnen Santoninderivate höchst wichtiges Hilfsmittel und wert, auch von anderen Forschern näher geprüft zu werden. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 516 bis 519. 3/8. [26/6.] Chem.-pharm. Lab. Catania.) Roth.

E. de Haën, *Über eine radioaktive Substanz.* In der Fabrik des Vf.'s wurde nach einem nicht mitgeteilten Verf. aus Uranerz eine Substanz gewonnen, welche die von Herrn und Frau Curie und von Elster und Geitel dem Radium zugeschriebenen Eigenschaften in hohem Grade besitzt. Sie bringt einen Bariumplatincyanürschirm selbst durch undurchsichtige Stoffe hindurch zum Leuchten, wirkt auf die photographische Platte, macht die Luft leitend für die Elektrizität und leuchtet selbst sehr intensiv. Einige Präparate leuchten selbst stärker, andere bringen den Bariumplatincyanürschirm zu hellerm Leuchten. Die Präparate sind von E. de Haën, List vor Hannover, zu beziehen. (Wiedemann's Ann. **68**. 902. 8/8.) Bodländer.

E. H. Archibald, *Bestimmung der durch Anwendung der Leitungsmethode er-*

mittelten Ionisationskoeffizienten vermittelst der Gefrierpunktsmethode für Lösungen vou Kalium- und Natriumsulfat. (Elektrochem. Ztschr. **6**. 89—96. 1/8. — C. **99**. II. 7.)
BODLÄNDER.

A. Minozzi, *Über die Affinität zwischen einigen Säuren und einigen Basen in Methylalkohol. Volumetrische Versuche.* (Vgl. CARRARA, Gaz. chim. ital. **26**. I. 119; C. **96**. I. 1154.) Nach dem Verf. von OSTWALD (J. pr. Chem. [2] **16**. 385) u. von RUPPIN (Z. physik. Ch. **14**. 467) hat Vf. volumetrische Bestimmungen von SS. und von Basen in reinem CH_3OH, $D^{25}{}_4$. 0,78848, Kp_{760}. 64,5—65°, ausgeführt, deren Resultate er in mehreren Tabellen wiedergiebt. Bekanntlich resultieren beim Neutralisieren von SS. und Basen Volumänderungen, d. h. die dabei gebildeten Volume sind verschieden von der Summe der beiden sie zusammensetzenden Volume. Wie nun Tabelle I. zeigt, sind diese Volumänderungen bei ein und derselben Säure auch für verschiedene Basen fast gleich, d. h. Alkalihydrate und -methylate verhalten sich in CH_3OH-Lsg. wie gleich starke Basen. So hat auch CARRARA (l. c.) die Leitfähigkeit von Alkalihydraten, bezw. -methylaten in CH_3OH nur wenig verschieden gefunden. Vf. leitet weiter aus seinen Zahlen eine Affinitätstabelle II. ab, HCl = 100 gesetzt, und zieht zum Vergleich die von OSTWALD für wss. Lsgg. angegebenen Werte heran. Vf. weist zum Schluſs noch darauf hin, daſs in quantitativer Hinsicht allerdings gröſsere Differenzen zwischen seinen und CARRARA's Zahlen sich ergeben; so ist nach seinen Resultaten HCl z. B. etwa achtmal stärker, als Trichloressigs., während nach CARRARA sie etwa 30-mal so energisch wirken müſste.

Tabelle I.

	KOH	NaOH	CH_3OK	CH_3ONa
HCl	6,72	6,47	—	6,57
HBr	6,48	6,42	6,48	6,54
CCl_3COOH	2,32	2,13	2,22	2,07
CCl_2HCOOH	2,47	2,31	2,34	2,49
$CClH_2COOH$	1,66	1,56	1,64	1,68
CH_3COOH	1,44	1,40	1,42	1,48

Tabelle II. Affinitätstabelle.

Säuren	In CH_3OH	In H_2O	Säuren	In CH_3OH	In H_2O
HCl	100	98	$CClH_2COOH$ . .	7,5	7
CCl_3COOH . .	12,3	80	CH_3COOH . . .	6,3	1,23
CCl_2HCOOH . .	11,1	33			

(Gaz. chim. ital. **29**. I. 421—39. 3/7. [Dezember 1898.] Allg.-chem. Univ.-Inst. Padua.)
ROTH.

F. Garelli u. F. Calzolari, *Über das kryoskopische Verhalten von Substanzen, die eine ähnliche Konstitution haben, wie das Lösungsmittel* (vgl. S. 330). Zur Unters. gelangten: I. p-Oxazobenzol und p-Amidoazobenzol in Azobenzol. II. Die 3-Nitrophenole und Nitroaniline in Nitrobenzol. III. 2,4-Dinitrophenol und 2,4-Dinitranilin in m-Dinitrobenzol. IV. p-Oxyacetophenon und p-Amidoacetophenon in Acetophenon. V. p-Oxybenzophenon in Benzophenon. VI. p-Xylidin in p-Xylol. VII. Triphenylcarbinol in Triphenylmethan und VIII. Glykolsäure in Essigsäure. — Die kryoskopischen Bestimmungen mit diesen Körpern bestätigten die schon früher gemachte Beobachtung, daſs Substanzen verschiedener Körperklassen mit Lösungsmitteln, von

denen sie sich nur durch ein Hydroxyl, resp. eine Amidogruppe unterscheiden, feste Lsgg. geben. Ausnahmen von dieser Regel bilden, d. h. kryoskopisch normal verhalten sich: o-Nitrophenol in Nitrobenzol, 2,4-Dinitrophenol in m-Dinitrobenzol und p-Amidoacetophenon in Acetophenon. Von besonderem Interesse ist das anomale Verhalten von Triphenylcarbinol, $C_{19}H_{16}O$, in Triphenylmethan, $C_{19}H_{16}$, da hier das Hydroxyl den H eines Kohlenstoffatoms aufserhalb des Benzolkernes substituiert, und das von der Glykols., $C_2H_4O_3$, in Essigs. Hier liegt der erste Fall vor, dafs Verbb. mit offener Kette, die sich durch eine Hydroxylgruppe unterscheiden, kryoskopisch anormal sind. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. II. 58—65. 16/7. Univ.-Lab. Ferrara.) Roth.

G. Tammann, *Über die Grenzen des festen Zustandes*. III. (Vergl. Wiedemann's Ann. **66**. 473; C. **99**. I. 5.) Die Unters. der Schmelzpunktskurve bei verändertem Druck ergab beim Trimethylcarbinol einen dreifachen Punkt bei 1700 kg Druck und 60°, bei welchem eine Fl. mit zwei polymorphen Krystallen im Gleichgewicht ist. Der F. des Eg. wurde durch einen Druck von 1320 kg von 16,55° auf 42° gesteigert. Nach der Interpolationsformel müfste das Maximum des F. bei 4600 kg liegen. Bei 1900 kg u. 44° ist fl. Eg. mit zwei krystallisierten Modifikationen im Gleichgewicht. Auch beim Schwefel wurde ein dreifacher Punkt gefunden. Er liegt bei 1320 kg und 151°. Es gelang bei keinem Drucke, den direkten Übergang von monoklinem Schwefel in den Schmelzflufs zu erreichen. Beim Natrium ändert sich der F. für 1 kg Druck nur um 0,0077°, bei Quecksilber nur um 0,00542°. Bei Hexachlorkohlenstoff wurden die Umwandlungskurven der regulären Krystalle in die erste doppelbrechende Modifikation und dieser in die zweite doppelbrechende Modifikation untersucht. Beim Ammoniumnitrat wurde ein Tripelpunkt von 64,16° bei 930 kg aufgefunden, in welchem drei feste Modifikationen mit einander im Gleichgewicht sind. Beim Jodsilber läfst sich aus der Umwandlungswärme der hexagonalen in die reguläre Modifikation der Druckkoeffizient des F. $\frac{dT}{dP}$ zu —0,00378° berechnen, während 0,01473 gefunden wurde. Der beträchtliche Unterschied kann so gedeutet werden, dafs die beiden Modifikationen des Jodsilbers mit einander Mischkrystalle bilden. Zu demselben Ergebnis führen auch Untersuchungen der Umwandlungskurve unterhalb 0°.

Im allgemeinen krümmen sich die Schmelzkurven, solange die Schmelzwärme positiv ist, der Druckaxe zu. Während bei dem Übergang von Fll. in Gase bei Drucken und Temperaturen, bei welchen die Schmelzwärme Null wird, auch die spezifischen Volume beider Phasen gleich werden, ist das bei dem Übergang festflüssig nicht der Fall. Vielmehr ist bei Eg., Diäthylamin, W. und Jodsilber der Unterschied der spezifischen Volume sehr beträchtlich, auch wenn die Schmelzwärmen nahezu Null sind. Das spricht dagegen, dafs ein kontinuierlicher Übergang festflüssig besteht. Man kann schliefsen, dafs bei Steigerung der Drucke über eine bestimmte Grenze die FF. wieder fallen. Ganz erreicht wurde der maximale F. in keinem Falle. Beim Dimethylcarbinol, wo er bei 4750 kg und 36,5° liegen müfste, gelangte der Vf. bis 4400 kg und 34,3°. Die berechneten maximalen FF. liegen für Naphtalin bei 261° und 11500 kg, für Kohlens. bei 76° und 13000 kg, für Äthylendibromid bei 178° und 12900 kg, für $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ bei 86° und 10000 kg, für Blaus. bei 81° u. 7400 kg. (Wiedemann's Ann. **68**. 629—57. 8/8. Dorpat.) Bodländer.

Orme Masson, *Über Ionengeschwindigkeiten* (Fig. 31). Für die Messungen diente der App. Fig. 31. In dem Rohr *r* befindet sich eine Gelatineschicht, welche das zu untersuchende farblose Salz enthält. Der Kolben *A* enthält die Lsg. eines Elektrolyten mit farbigen Anionen. Es wurde Kaliumchromat angewandt, das einen Überschufs von Chromsäure enthielt, um die B. von Ätzkali zu verhüten. In dem

Kolben *K* befand sich die Lsg. eines farbigenKations. Es wurde Kupfersulfat benutzt. In *A* befindet sich die Kathode eines Stromes von 40 Volt, in *K* die Anode. Sobald die farbigen Anionen und Kationen langsamer wandern, als die Anionen und Kationen des Salzes in der Gelatineschicht, ist die farbige Grenzschicht scharf, das Fortschreiten der Grenzflächen zeigt die Geschwindigkeit der Ionen des farblosen Salzes an, so dafs diese direkt durch den Versuch bestimmt werden kann. Die Richtigkeit der Annahme, dafs die farblosen Ionen sich nicht mit den ihnen folgenden farbigen vermischen, wurde theoretisch u. experimentell bewiesen. Dies geschah durch Analyse, welche z. B. bei der Untersuchung von Chlorkalium, welches durch Kupferchlorid begrenzt war, in dem blauen Teil des Rohres Abwesenheit von Kalium ergab, während in dem gelben Teil, in welchem sich Kaliumchromat befand, kein Chlor aufgefunden wurde. Ferner bleibt das Verhältnis der Längen des blauen und des gelben Teiles des Rohres in demselben Vers. vom Anfang bis zum Schlufs konstant. Es bleiben die relativen Geschwindigkeiten des Fortschreitens der beiden Grenzflächen bei verschiedenen Indikatoren — Ferrocyankalium statt Kaliumchromat — identisch, wenn dieselbe Salzlsg. verwendet wird. Es wurden für das Verhältnis $\frac{v}{u+v}$ die folgenden Zahlen erhalten:

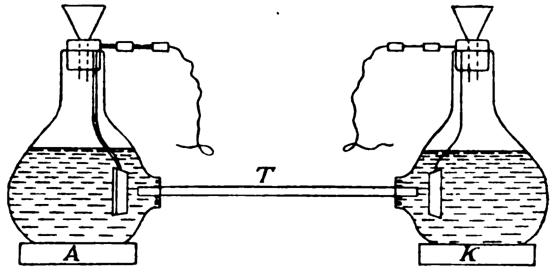


Fig. 31.

	Normalität	$\frac{v}{u+v}$		Normalität	$\frac{v}{u+v}$
NH_4Cl	1	0,490	$^1/_2 K_2SO_4$	1	0,467
KCl	0,5	0,495	$^1/_2 Na_2SO_4$	0,5	0,567
KCl	1	0,490	$^1/_2 Na_2SO_4$	1	0,567
KCl	3	0,483	$^1/_2 Li_2SO_4$	0,5	0,650
NaCl	0,5	0,598	$^1/_2 Li_2SO_4$	1	0,663
NaCl	1	0,595	$^1/_2 Li_2SO_4$	2	0,660
NaCl	2	0,587	$^1/_2 MgSO_4$	0,5	0,684
LiCl	0,5	0,687	$^1/_2 MgSO_4$	1	0,703
LiCl	1	0,680	$^1/_2 MgSO_4$	2	0,693
$^1/_2 K_2SO_4$	0,5	0,467			

u und *v* sind die Geschwindigkeiten, mit denen die Kationen, resp. Anionen wandern würden, wenn bei sonst gleichen Bedingungen die Dissociation vollständig wäre, und das Potentialgefälle den Wert 1 hätte. Aus den Zahlen wurden auch die relativen Geschwindigkeiten der Ionen K, Na, Li, NH_4, $^1/_2$Mg, Cl und $^1/_2 SO_4$ berechnet. Die Zahlen stimmen mit den von Kohlrausch erhaltenen ziemlich gut überein. (Z. physik. Ch. **29**. 501—26. 28/7.) Bodländer.

Anorganische Chemie.

A. Mourlot, *Untersuchungen über die Metallsulfide.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 768; **126**. 643; **127**. 180. 408; C. **97**. I. 962; **98**. I. 770; II. 469. 853.) Kapitel I. Sulfide der Alkalimetalle Li, Na und K. Die Alkalisulfate

liefern im elektrischen Ofen mit oder ohne Kohle die wasserfreien Sulfide, die sich schnell in die dissociierenden Carbide verwandeln. Nur $LiSO_4$ giebt ein deutlich krystallisierendes Li_2S, kleine, durchscheinende Würfel, D. 1,63—1,7, ohne Wirkung auf das polarisierte Licht. Durch Einw. von Kohle im elektrischen Ofen läſst es sich in das betreffende Carbid überführen. — Kapitel II. Sulfide der Erdalkalien Ba, Sr und Ca. Die Erdalkalisulfate liefern beim Erhitzen ohne Kohle ein Gemisch vom betreffenden Sulfid mit dem Oxyd; gemengt mit Kohle geben sie, je nach der Dauer des Erhitzens, entweder die krystallisierten Sulfide oder aber die betreffenden Carbide. BaS, Krystalle, D^{15}. 4,18—4,3. SrS, Krystalle, D. 3,35—3,72. CaS, Krystalle, D. 2,8. — Kapitel III. Magnesiumsulfid. $MgSO_4$ geht beim Erhitzen mit Kohle bei lebhafter Rotglut in das Sulfid über, doch wirkt die hohe Temperatur auf $MgSO_4$ dissociierend. MgS, Krystalle, D^{15}. 2,79—2,85. — Kapitel IV. Sulfide des Zn und Cd. $ZnSO_4$ und $CdSO_4$ geben mit Kohle im elektrischen Ofen unter Entw. von CO_2 und schwefliger S. die Sulfide bei gleichzeitiger Verflüchtigung von Metall. ZnS, hexagonale, hemimorphe Prismen, D. 3,98, von starker Wirkung auf das polarisierte Licht. CdS, orangegelbe, durchscheinende, hexagonale Krystalle, D. 4,8. — Kapitel V. Sulfide von Fe, Cr, Ni und Co. Fe_2S, gelbliche, krystallinische M., liefert mit Kohle beim Erhitzen im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 1000 Amp. und 60 Volt ein völlig schwefelfreies Prod.; auch die anderen Eisensulfide, z. B. Markassit, Chalkopyrit etc., lieſsen sich leicht entschwefeln, Cu-haltige Pyrite nur schwer. Aus Cr_2S_3 gewann Vf. das bisher noch nicht krystallinisch erhaltene CrS, ziemlich harte Prismen, D. 4,08. Ni_2S, D. 5,52. CoS, amorphe, metallische M. Diese letzten drei Sulfide werden unter denselben Bedingungen, wie Fe_2S, leicht völlig entschwefelt. — Kapitel VI. Sulfide von Mn und Al. Aluminiumsulfat wird beim Erhitzen mit Kohle im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 1000 Amp. und 50 Volt zum Teil dissociiert, zum Teil zum Sulfid Al_2S_3 reduziert; letzteres trennt sich bei seiner groſsen Flüchtigkeit leicht von dem Al. In ähnlicher Weise liefert $MnSO_4$ das MnS, Würfel oder Oktaeder, D. 3,92. — Kapitel VII. Zinnsulfide. SnS, D. 5,27, dissociiert bei hohen Temperaturen in seine Elemente unter teilweiser Wiedervereinigung von Sn und S in den kälteren Teilen des Ofens. Mit Metallchloriden setzt es sich um, entsprechend dem Schema:

$$SnS + MnCl_2 = MnS + SnCl_2$$

unter B. der betreffenden Metallsulfide, vorausgesetzt, daſs diese bei hohen Temperaturen unzers. bleiben. — Kapitel VIII. Sulfide des Sb, Bi, Pb u. Tl. Diese Sulfide zers. sich beim Erhitzen mit oder ohne Kohle äuſserst leicht zu den völlig schwefelfreien, reinen Metallen. — Kapitel IX. Sulfide des Ag und Cu. Auch diese Sulfide lassen sich durch Einw. von Hitze und Kohle völlig entschwefeln.

In der Schluſszusammenstellung der Ergebnisse seiner Arbeit hebt Vf. hervor: 1., daſs die Sulfide des Li, Ba, Ca, Sr und Mg, sowie das Protsulfid vom Chrom wegen ihres hohen F. früher nicht haben krystallinisch erhalten werden können, 2., daſs jetzt endgültig erwiesen ist, daſs von den dimorph auftretenden Sulfiden ZnS, CdS, MnS, PbS und Sb_2S_3 die stabileren Formen derselben durch den Würtzit, Greenockit, Alabandin, Galen und Stibin repräsentiert werden. (Ann. Chim. Phys. [7] **17**. 510—74. August. Lab. von MOISSAN.) ROTH.

C. Hugot, *Einwirkung des Natriumammoniums und Kaliumammoniums auf das Selen.* Vf. lieſs in dem früher beschriebenen App. (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1719; C. **98**. II. 257) Lsgg. von Natrium- und Kaliumammonium in überschüssigem, flüssigem NH_3 auf chemisch reines Selen einwirken. War das Alkaliammonium im Überschuſs, so entstanden die *Selenide* Na_2Se und K_2Se, amorphe, mattweiſse Körper, vollständig unl. in flüssigem NH_3, l. in luftfreiem W. zu einer farblosen Fl.

Diese Lsg. färbt sich bei Luftzutritt stark rot und scheidet Se in Form eines roten Pulvers aus. In dem Fall, wo das Se im Überschufs ist, entstehen die *Selenide* Na_2Se_4 und K_2Se_4, die bei —25° mit dem überschüssigen NH_3 eine braune, dicke Fl. bilden, welche bei —55° fest wird und bei steigender Temperatur ihr gesamtes NH_3 verliert. Erfolgt die Verdunstung langsam, so hinterbleiben bei gewöhnlicher Temperatur die Verbb. in Form krystallinischer, brauner MM., l. in W. zu einer violetten Fl., die der Luft ausgesetzt, Selen abscheidet und auf Zusatz von SS. unter Abscheidung von rotem, pulverförmigem Selen H_2Se entwickelt. Läfst man auf die Verbb. Na_2Se_4 und K_2Se_4 unter Druck NH_3 einwirken, so absorbieren sie letzteres schnell und werden wieder flüssig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 299—302. [31/7.*]. Bordeaux. Lab. für industrielle Chem. d. Fakultät der Wiss.) Düsterbehn.

A. Gawalowski, *Ein Beitrag zur Darstellung von präzipitiertem Calciumtriphosphat.* Bei Verarbeitung von Phosphoriten und Thomasschlacken auf Calciumtriphosphat benutzt Vf. 4—6 hintereinander aufgestellte Bottiche, die mit nufs- bis faustgrofs zerkleinertem Mineral beschickt werden. Das erste Gefäfs füllt man mit roher HCl von 10—15° Bé. und läfst 4—6 Stunden stehen, zapft dann die s. Lsg. in den zweiten Bottich, während der erste mit neuer S. gefüllt wird. Der Turnus wird fortgesetzt, bis aus dem letzten Bottich eine Phosphatbrühe abfällt, die fast farblos ist und nur eine schwache Eisenrk. giebt. Sie wird mit geschlämmer reiner Kalkmilch gefällt und wie üblich verarbeitet. Es wird ein sofort verkaufsfähiges Prod. erhalten. Thomasschlacke wird vorteilhaft mit Chilesalpeterlsg. getränkt und wenn nötig vorher an der Luft schwach geröstet. Ein Lahnphosphorit mit 63% Triphosphat lieferte 60% Präzipität von guter Qualität und 40% Phosphors. (Österr. Chem.-Ztg. **2**. 412. 1/8. Raitz.) Woy.

O. Boudouard, *Über die Zersetzung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Metalloxyden.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 712—13. 5/8. — C. **99**. II. 244.) Hesse.

O. Boudouard, *Über die Zersetzung der Kohlensäure in Gegenwart von Kohlenstoff.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 713—15. 5/8. — C. **99**. II. 244.) Hesse.

Georges Lemoine, *Wirkung des Magnesiums auf seine Salzlösungen.* Bringt man Mg in die Lsg. seiner Salze (Chlorid, Acetat, Sulfat, Nitrat), so tritt Entw. von H ein. Diese ist bei konz. Lsgg. (9 Cl auf 1 l) und Verwendung von Magnesiumpulver äufserst heftig. Die Rk. verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$MgCl_2 + mMg + mH_2O = MgCl_2 + mH_2 + mMgO.$$

Sie wird nach einer mehr oder weniger langen Zeit künstlich begrenzt, weil das Reaktionsprod. (Oxydhydrat oder basisches Salz) den Kontakt des Mg mit dem W. aufhebt. Daher beginnt die H-Entw. sofort wieder, wenn man die Fl. filtriert und das Filtrat mit neuen Mengen Mg in Berührung bringt. Die Chlorid- und Acetatlsgg. werden durch die Rk. nur unbedeutend beeinflufst, die Kontaktwirkung dieser Salze ist daher eine vorzügliche. Die Sulfatlsgg. schlagen einen Teil der H_2SO_4 als basisches Salz mit nieder. Zur Erklärung der Kontaktwirkung der Salze ist eine wenn auch noch so geringe partielle Zers. der Salze zu Beginn der Rk. anzunehmen. — Beim Al erhielt Vf. ähnliche Resultate. Zn und Co sind dagegen auf konz. Lsgg. ihrer Chloride ohne Wirkung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 291—94. [31/7.*].) Düsterbehn.

U. Antony und **E. Manasse**, *Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf die Metallsulfate und speziell auf das Ferrisulfat.* (Vgl. Antony und Lucchesi, Gaz. chim. ital. **28**. II. 139; C. **98**. II. 962.) Einw. von Schwefelsäureanhydrid auf Mangano-, Ferro-, Kobalto- u. Nickelsulfate führte nicht, wie beim Ruthensulfat, zur B. von Dithionaten. Ferrisulfat dagegen lieferte, entsprechend der Gleichung:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 2H_2O = 2FeS_2O_6 + 2H_2SO_4$$

Ferrodithionat in wechselnder Ausbeute, je nach der Temperatur etc. Bei 0° betrug die Menge des Ferrodithionats 80% der theoretischen, während bei 95° sie gleich Null war. Bei dieser Rk. bildet sich wohl zuerst Ferrisulfit u. daraus das Dithionat, wie ja auch GELIS (Bull. Soc. Chim. Paris **1862**. 333) bei der Darst. von Ferrodithionat aus Schwefligsäureanhydrid u. Ferrihydrat die B. von Ferrisulfit beobachtete, das sich umsetzte in Ferrodithionat und Ferrosulfit:

$$Fe_2(SO_3)_3 = FeS_2O_6 + FeSO_3.$$

Im vorliegenden Falle reagiert aber wohl das Ferrosulfit mit der entstandenen H_2SO_4 seinerseits weiter in folgender Weise:

$$FeSO_3 + H_2SO_4 = FeS_2O_6 + H_2O.$$

Natürlich bedarf diese Auffassung vom Verlauf der Rk., wie Vff. selbst es hervorheben, noch der experimentellen Bestätigung. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 483—88. 3/8. [29/5.] Allgem. chem. Univ.-Lab. Pisa.) ROTH.

H. Le Chatelier, *Über die Zustandsänderungen des Eisens und Stahls.* Vf. studierte die von GORRE und BARRETT und von OSMOND aufgefundenen Umwandlungspunkte des Eisens und Stahls durch Messungen der Ausdehnung bei Temperaturen, die, wenn sie auch nicht völlig stationär blieben, sich doch nur sehr langsam änderten. Bestimmte Schlufsfolgerungen sind aus diesen Verss. noch nicht zu ziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 279—82. [31/7.*].) DÜSTERBEHN.

F. W. Küster und **A. Thiel**, *Über ein neues Hydrat des Kaliumferrosulfats und über die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Hydrate dieses Salzes.* Als zwecks Darst. von Kaliumferrosulfat, $K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$, äquimolekulare Mengen von K_2SO_4 und $FeSO_4$ aus gemeinsamer Lsg. bei „Wasserbadtemperatur" krystallisiert wurden, schied sich an Stelle des erwarteten ein bisher unbekanntes, schwach grün gefärbtes Hydrat dieses Doppelsalzes $+ 4H_2O$ aus. Die Angabe in DAMMER's Handbuch, dafs bei 50 bis 60° ein Hydrat mit $2H_2O$ krystallisiere, bestätigte sich nicht, vielmehr entstand hier und selbst bis 85° immer das Hydrat $+ 4H_2O$. Das farblose Hydrat $+ 2H_2O$ läfst sich hingegen leicht darstellen, wenn das Salzgemisch bei 95° zur Krystallisation gebracht, die abgeschiedenen Krystalle sofort auf dem Heifswassertrichter abgesaugt und in einem vorher auf 95° geheizten Trockenschrank getrocknet wurden. Die Löslichkeitsbestimmungen der 3 Hydrate in W. bei verschiedenen Temperaturen wurden dadurch z. T. sehr erschwert, bezw. ganz unmöglich gemacht, dafs die Hydrate unter Umständen unter Wasseraufnahme, reps. -verlust sehr schnell, oft fast momentan in einander übergehen, so dafs die Umwandlung schon beginnt, ehe Sättigung der Lsg. erreicht ist. Die aus den zuverlässigen Zahlen abgeleitete graphische Darst. der Löslichkeitsverhältnisse der 3 Hydrate giebt ein anschauliches Bild von den Gleichgewichtsverhältnissen dieser Salze. Aus der Figur kann man etwa die folgenden Umwandlungstemperaturen ablesen:

$$K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O \rightleftarrows K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 4H_2O + 2H_2O \text{ bei etwa } 30^\circ.$$
$$K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 4H_2O \rightleftarrows K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 2H_2O + 2H_2O \text{ bei etwa } 87^\circ.$$
$$K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O \rightleftarrows K_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 2H_2O + 4H_2O \text{ bei etwa } 54^\circ.$$

(Z. anorg. Ch. **21**. 116—21. 4/8. [24/5.] Clausthal. Lab. d. Bergakademie.) DÜSTERB.

Alfred Werner, *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVI. Mitteilung. Über komplexe Kobaltammoniakverbindungen. Unter Mitwirkung von* **F. Steinitzer u. K. Rücker.** Die von den Imidodikobaltverbb., $[NH:Co_2(NH_3)_8]X_4$ und $[NH:Co_2(NH_3)_8]X_4$, durch Eintritt eines Mol. salpetriger S. oder des Restes SO_4H sich ableitenden Verbb. (Z. anorg. Ch. **16**. 109—66; C. **98**. I. 771) können

auch als Acidoimidodikobaltsalze aufgefafst werden, deren Imidogruppen durch den Zutritt eines Mol. S. in eine ammoniumähnliche Gruppierung verwandelt ist:

$$HNO_3\cdot NH{<}\begin{matrix}Co(NO_3)(NH_3)_4NO_3\\ Co(OH_2)(NH_3)_4(NO_3)_2\end{matrix} \qquad HNO_3.NH{<}\begin{matrix}Co(SO_4)(NH_3)_4\\ Co(OH_2)(NH_3)_4(NO_3)_2\end{matrix}.$$

Verbb. dieser Art sind jedoch nur dann beständig, wenn ein Säurerest in direkter Bindung mit einem Co-Atom steht. Unter Annahme dieser Formulierung ist die Fähigkeit dieser Verbb., unter dem Einflufs von Wärme oder wss. NH_3 einen der als Ionen wirkenden Säurereste abzuspalten, leicht durch Austritt der an die Imidogruppe angelagerten S. zu erklären. Dieser Austritt von S. ist bisher nur beim Nitrat und Chlorid der Hydrosulfatoimidooktammindikobaltreihe beobachtet (s. u.) worden, scheint jedoch auch bei den Hydronitritoimidooktamminsalzen in gleicher Weise zu erfolgen. Derartige n. Acidoreihen sind in einzelnen Fällen auch direkt zu erhalten, das Nitratotriaquoimidohexammindikobaltnitrat z. B. durch Versetzen einer warm gesättigten Lsg. von Tetraquoimidohexammindikobaltnitrat mit rauchender HNO_3:

$$NH{<}\begin{matrix}Co(OH_2)_2(NH_3)_3(NO_3)_2\\ Co(OH_2)_2(NH_3)_3(NO_3)_2\end{matrix} \longrightarrow NH{<}\begin{matrix}Co(NO_3)(OH_2)(NH_3)_3NO_3\\ Co(OH_2)_2(NH_3)_3(NO_3)_2\end{matrix}.$$

Vf. hat ferner zwei neue Reihen von komplexen Kobaltiaksalzen, eine grüne u. eine schwarze, aufgefunden, deren Konstitution jedoch, hauptsächlich die der schwarzen Reihe, aus Mangel an Material noch nicht sicher bewiesen ist. Als Ausgangsmaterial für die grüne Reihe diente das bei der Umwandlung des rohen Melanochlorids in Nitrat nach Abscheidung des granatrot gefärbten Imidotetraquohexamminsalzes (l. c.) auskrystallisierende, dunkelgrüne Nitrat. Auf Grund ihrer Zusammensetzung und ihres allgemeinen Verhaltens erteilt Vf. den Salzen dieser Reihe die Konstitution:

$$O_2{<}\begin{matrix}Co(NH_3)_3X\\ {>}NH\\ Co(NH_3)_3X_2\end{matrix}$$

und bezeichnet die Salze mit dem Namen Ozoimidohexamindikobaltsalze. — Das Ausgangsmaterial für die Salze der schwarzen Reihe ist das unl., schwarze Chlorid, welches sich beim Zers. von Oxykobaltamminnitrat durch W. und Versetzen der Lsg. mit HCl abscheidet. Die Ausbeute ist sehr gering; zur Darst. von 40 g mufsten 10 kg Kobaltnitrat verarbeitet werden. Folgende Konstitutionsformel für das Nitrat dieser Reihe, Diozotriimidodekammintetrakobaltreihe genannt, entspricht am besten allen bis jetzt beobachteten Thatsachen:

$$(NO_3)_2\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\ OH_2\end{matrix}{<}\begin{matrix}NH\\ O_2\end{matrix}{>}Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\ OH_2\end{matrix}-NH-Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\ \underbrace{OH_2}_{NO_3}\end{matrix}{<}\begin{matrix}NH\\ O_2\end{matrix}{>}Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\ OH_2\end{matrix}\right](NO_3)_2.$$

Experimenteller Teil. I. *Sulfatoimidooktammindikobaltsalze:* Chlorid, $(NH_3)_4(SO_4)Co\cdot NH\cdot Co(NH_3)_4(OH_2)Cl_2 + 2aq.$, erhalten beim Erhitzen des Nitrats der Hydrosulfatoimidooktamminreihe auf 110° (s. o.). Der gleiche Prozefs, Austritt eines Mol. S., erfolgt auch bei der Behandlung des Salzes mit Alkalien. So entsteht aus dem Hydrosulfatoimidooktammindikobaltnitrat durch Verreiben mit konz. NH_3 das Nitrat $R\cdot(NO_3)_2 + 2aq.$

II. *Nitratoimidohexamminsalze:* Nitrat (Darst. und Formel s. o.). Gelbbraune Krystallblätter. — Das Chlorid fällt beim vorsichtigen Versetzen der k., wss. Lsg. des Nitrats mit HCl als seidenglänzende, zarte, rotgelbe Blättchen aus, die schnell abfiltriert werden müssen.

III. *Oxoimidohexammindikobaltisalze* (grüne Reihe), $[O_2NH : Co_2(NH_3)_6]X_3$. Das Nitrat $R\cdot(NO_3)_3$ entsteht in der oben erwähnten Weise aus rohem Melanosalz, dunkelgrüne, reiche Zwillingsverwachsungen aufweisende Blättchen, bronzegrün glänzen-

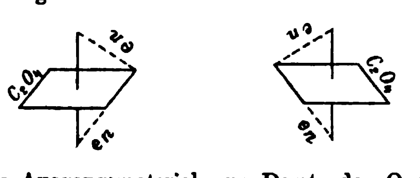
des, u. Mk. betrachtet aus rautenförmigen, kleinen Platten bestehendes Pulver bei gestörter Krystallisation, zll. in W., läfst das Licht mit braungrüner Farbe durch. Aus der wss. Lsg. fällt HCl ein swl. Chlorid, HBr ein entsprechendes Bromid und KCN einen braunen Nd. SO_2 verwandelt die grüne Farbe der Lsg. des Nitrats in eine rote um, rauchende HNO_3 wirkt auf das Salz in der Kälte unter B. von Trinitratotriamminkobalt, aus dessen wss. Lsg. durch HCl das Dichloroaquotriamminkobaltchlorid erhalten werden kann, ein. — Chlorid, $R \cdot Cl_3 \cdot HCl$, dichtes, schwarzes, in k. W. swl. Krystallpulver, u. Mk. betrachtet, rautenförmige Blättchen, die das Licht mit lauchgrüner Farbe durchlassen; die wss. Lsg. reagiert sauer.

IV. *Dioxotriimidodekammintetrakobaltverbindungen* (schwarze Reihe): Chlorid, $O_4(NH)_3 \cdot Co_4(NH_3)_{10}Cl_8 + 2H_2O$, aus dem rohen Chlorid (s. o.) durch Überführung mittels $AgNO_3$ in das Nitrat und Ausfällen aus dessen Lösung durch HCl. Tiefschwarzes, glänzendes, krystallinisches Pulver, swl. in k., leichter in w. W., zers. sich mit sd. W. u. oberflächlich beim Liegen an der Luft. Die wss. Lsg. giebt mit H_2PtCl_6 u. $HgCl_2$ braune, swl. Ndd., verd. SS. u. konz. HCl wirken nicht ein, konz. H_2SO_4 und HNO_3 zerstören das Salz. — Bromid, $Co_4N_{13}O_5H_{35}Br_8$, durch Versetzen der w., wss. Lsg. des Nitrats mit HBr. Schwarzes, glänzendes, swl. Krystallpulver. — Nitrat (Formel s. o.), aus dem Chlorid durch Behandeln mit $AgNO_3$-Lsg. und Eindampfen des Filtrats zur Krystallisation. Konz. HNO_3 bewirkt Abspaltung von Trinitratotriamminkobalt. Bei der Einw. von HNO_3 auf eine w., salpetersäurehaltige Lsg. des Nitrats entsteht ein Salz der Imidohexamminreihe (? Nitratoimidotriaquohexammindikobaltnitrat) und auf Zusatz von HCl zur Mutterlauge Dichlorotetramminchlorid. (Z. anorg. Ch. **21**. 96—115. 4/8. [Mai.] Zürich. Univ.-Lab.) Düsterbehn.

Alfred Werner, *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVII. Mitteilung. Über Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze,* $\left(Co\,^{C_2O_4}_{en_2}\right)X$, von **A. Vilmos.** Zu den in den bis jetzt untersuchten 19 Verbindungsreihen des Typus $\left(M\,^{A'_2}_{A_4}\right)X$ beobachteten Isomerien, die sich meistens entweder in die Klasse der sog. Koordinationsisomerien oder die der räumlichen Isomerien unterbringen lassen, kommt ein weiterer, vom Vf. beobachteter, vielleicht der Koordinationsisomerie nahestehender Isomeriefall hinzu:

$$\left(Co\,^{Cl_2}_{(NH_3)_4}\right)Cl + 1\,aq. \qquad \left(\begin{matrix} Cl \\ CoOH_2 \\ (NH_3)_4 \end{matrix}\right)Cl_2,$$

dessen vollständige theoretische Deutung jedoch noch Schwierigkeiten macht. — Die Unters. der im folgenden beschriebenen Oxalatodiäthylendiaminokobaltisalze sollte ebenfalls der Erforschung der Isomerieverhältnisse bei Verbb. mit dem erwähnten Radikal dienen. Es läfst sich für die Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze u. ähnliche Verbb. eine neue zur Klasse der Asymmetrieisomerie gehörende Isomerie voraussehen, die unter Zugrundelegung der Oktaederformel durch folgendes Modell zum Ausdruck gebracht wird:



Die Prüfung der Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze in dieser Richtung — Unters. der Krystalle auf Enantiomorphie — hat ein positives Resultat bisher nicht ergeben.

Als Ausgangsmaterial zur Darst. der Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze dient das 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid, das durch Erhitzen mit Oxalsäure in Oxalatodiäthylendiaminkobaltichlorid umgewandelt wird. Die neue Verbindungsreihe

unterscheidet sich von der entsprechenden Tetramminreihe durch ihre gelbrote bis braunrote Farbe u. durch teilweise anderen Krystallwassergehalt der Salze. Die Oxals. ist in den Verbb. äußerst fest gebunden und durch die üblichen Reagenzien darin nicht nachweisbar.

Experimenteller Teil: R·Cl + 3 aq., dünne Blätter mit ausgesprochenem Dichroismus aus W., beim langsamen Verdunsten des W. rubinrote, scharf ausgebildete, tafelförmige, vierseitige, an der Luft verwitternde Prismen, zl. in k., ll. in h. W., unl. in A. Sehr beständig, läßt sich ohne Zers. auf 130° erhitzen, wird von konz. H_2SO_4 erst bei starkem Erhitzen zerstört. Natriumdithionat, $K_2Cr_2O_7$, Ammoniumoxalat, KJ, $HgCl_2$, KCNS, $AuCl_3$, HCl, HBr, HNO_3, H_2SO_4, SiF_4, BF_3, H_2PtCl_6 und Kaliumplatinchlorür rufen in der k. gesättigten Lsg. des Chlorids Ndd. hervor. — Chloromerkurat, $R\cdot HgCl_3$, rote, glänzende Blättchen, anscheinend unl. in W. — Chloroaurat, $R\cdot AuCl_4$, hellorangegelber, pulveriger Nd., unl. in W. — Freie Base, R·OH, nur in wss. Lsg. durch Einw. von Ag_2O auf eine Lsg. des Chlorids zu ererhalten. Sehr beständige, kirschrot gefärbte, stark alkal. reagierende Fl., die CO_2 aus der Luft anzieht und aus den Salzen von Zn, Cu etc. die Metallhydroxyde fällt. Dient zur Darst. des Bromids, Jodids, Bisulfats, neutralen Sulfats und Oxalats. — Bromid, R·Br, dunkelrote Krystallblättchen, swl. in k., leichter in h. W., unl. in A. — Jodid, R·J, zinnoberrote, glänzende Krystallblättchen, swl. auch in h. W. Zugleich entsteht in geringer Menge ein dunkelviolettgefärbtes, in W. völlig unl. Polyjodid. — Rhodanat, R·SCN, dunkelrote, stark glänzende Krystalle aus h. W., wl. in W., unl. in A. — Nitrat, $R\cdot NO_3$, durch doppelte Umsetzung des Chlorids mit $AgNO_3$. Krystallisiert wasserfrei oberhalb 30° in dunkelroten, körnigen Krystallen, + $2H_2O$ unterhalb 30° in blaßroten, zentrisch zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten, äußerst dünnen, langen, biegsamen Nadeln, zll. in w., swl. in k. W.; 400 Teile W. von 0° lösen 1 Teil Nitrat. — Bisulfat, $R\cdot SO_4H$ + 1 aq., feine, rote, zu halbkugeligen Aggregaten angeordnete Nadeln aus h. W., die, häufig mit einander vereinigt, sammetartige Überzüge bilden, wl. in W., swl. in verd. H_2SO_4. — Neutrales Sulfat, $R_2\cdot SO_4$ + 4 aq., ziemlich große, braunrote, hexagonale, leicht verwitternde Krystalle, ll. in W. — Oxalat, $R_2\cdot C_2O_4$ + 2 aq., mattrosafarbene, lange Nadeln, ll. in W. (Z. anorg. Ch. **21**. 145—58. 4/8. [Mai]. Zürich. Univ.-Lab.) DÜSTERBEHN.

Maurice François, *Über die Dissociation des Quecksilberdiammoniumjodids*. Die Dissociation des *Quecksilberdiammoniumjodids*, $HgJ_2\cdot 2NH_3$, verläuft in gleicher Weise, wie die des ammoniakalischen Silberchlorids. Während der ersten Dissociationsperiode, die durch eine bedeutende Dissociationstension ausgezeichnet ist, zers. sich 3 Mol. der Verb. $HgJ_2\cdot 2NH_3$ in $2NH_3$ und eine weiße, intermediäre *Verbindung* $3HgJ_2\cdot 4NH_3$, ohne daß zugleich HgJ_2 entsteht. Während der zweiten Periode zers. sich die Verb. $3HgJ_2\cdot 4NH_3$ ihrerseits in HgJ_2 und NH_3. Diese Zers. ist durch eine geringe Dissociationstension charakterisiert. Indem Vf. die von Jarry (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 288; C. **97**. I. 538) bei den ammoniakalischen Silberchloriden angestellten Verss. beim Quecksilberdiammoniumjodid wiederholte, konnte er nachweisen, daß (bei 25°) die beiden Verbb. $HgJ_2\cdot 2NH_3$ und $3HgJ_2\cdot 4NH_3$ in W. die gleiche Dissociationstension besitzen, wie im Vakuum. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 296—99. [31/7.*].) DÜSTERBEHN.

W. R. Lang und **A. Rigaut**, *Über die Dissociation des Hexammoniak-Kadmiumchlorids*. Beim Überleiten eines trocknen NH_3-Stromes bei gewöhnlicher Temperatur über wasserfreies $CdCl_2$ tritt nach CRAFT (Philos. Mag. [3] **21**. 355) unter Aufblähen der M. Fixation von 6 Mol. NH_3 ein. Vff. zogen vor, flüssiges NH_3 auf geschmolzenes, pulverisiertes $CdCl_2$ einwirken zu lassen. Bei Ggw. eines Überschusses von flüssigem NH_3 wird das anfangs amorphe Prod. $CdCl_2\cdot 6NH_3$ nach einigen Tagen krystallinisch. Auf 100° erhitzt, verliert das *Hexammoniak-Kadmiumchlorid* 4 Mol.

NH_3 und geht in das farblose, bei 100° beständige *Diammoniakkadmiumchlorid* über, welches sich erst bei höherer Temperatur zers. Die Bestimmung der Dissociationstension des Hexammoniakchlorids ergab, dafs es oberhalb 62° nicht mehr existieren kann. Die wasserfreie Diammoniakverb. erhält man sehr leicht auf nassem Wege durch Befeuchten von $CdCl_2$ mit 20%ig. NH_3-Lsg. oder durch Eindunsten einer Lsg. von $CdCl_2$ in NH_3 über Kalk; die gleiche Verb. wird ferner durch Erhitzen dieser Lsg. auf 50° abgeschieden. Eine Verb. mit mehr als 2 Mol. NH_3, und zwar das vorher erwähnte Hexammoniakchlorid, scheidet sich in kleinen, durchsichtigen Krystallen ab, wenn man eine Lsg. von $CdCl_2$ in 20%ig. wss. NH_3 bei 0° mit NH_3 sättigt. Es scheint also möglich zu sein, die gleichen Ammoniakverbb. mittels gasförmigen NH_3 oder einer passend konz. Lsg. darzustellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129.** 294—96. [31/7.*].) DÜSTERBEHN.

C. **Lenormand,** *Über ein Zinnchlorojodid.* Die vom Vf. schon früher (J. Pharm. Chim. [6] **8.** 249; C. **98.** II. 855) beschriebene Verb. $SnCl_2J_2$ wurde der fraktionierten Dest. unterworfen. Hierbei bildeten sich: 1. Zinnchlorür, 2. das Chlorojodid, $SnCl_3J$, 3. ein Teil davon blieb unzers., und 4. entstand die Verb. $SnClJ_3$. Wird das Zinnchlorojodid, SnJ_2Cl_2 im luftleeren Raume destilliert, so entsteht Zinnchlorid u. Zinnjodid, so dafs die Zers. nach der Gleichung verläuft:

$$2SnCl_2J_2 = SnCl_4 + SnJ_4.$$

Jod ist in der Kälte ohne Einw. auf Stannobromid. Bringt man aber beide in einem geschlossenen Gefäfse bei 100° zusammen, so entsteht eine orangerote, krystallisierte M., das *Zinnbromojodid*, $SnBr_2J_2$. Diese Verb. beginnt bei 50° zu schm. und bildet eine schöne rubinrote Fl., die in der Kälte keine Dämpfe ausstöfst. Ihre D^{15}. ist 3,631; sie l. sich in k. W. Die Lsg. zersetzt sich bei 80° in Zinnoxyd, HBr und HJ. Bei ca. 225° sd. die Verb. Bei 230—250° destilliert aus einem Teil derselben in gelbroten Krystallen ein Bromojodid von der Zus. $SnBr_3J$; bei 250—275° geht unzersetztes $SnBr_2J_2$ über, und im Rückstande hinterbleibt das Bromojodid von der Zus. $SnBrJ_3$. Diesen Vorgang drückt Vf. durch die Gleichung aus:

$$3SnBr_2J_2 = SnBr_3J + SnBr_2J_2 + SnBrJ_3.$$

Im luftleeren Raum destilliert das Bromojodid, $SnBr_2J_2$, bis 130° unzers., auf 180° erhitzt, geht die Verb. $SnBr_3J$ über, und es bleibt als Rückstand die Verb. $SnBrJ_3$. Daher verläuft die Zers. im luftleeren Raum beim Bromojodid anders, wie beim Chlorojodid. (J. Pharm. Chim. [6] **10.** 114—17. 1/8.) PROSKAUER.

W. Dittenberger und **R. Dietz,** *Über das elektrolytische Verhalten des Platin- und Zinnchlorids.* Es wurden die Überführungszahlen in Lsgg. des eigentlichen Platinchlorids, $PtCl_4$, gemessen. Es ergab sich in Übereinstimmung mit den Resultaten von HITTORF und SALKOWSKI (Z. physik. Ch. **28.** 546; C. **99.** I. 1057) eine Abnahme der Überführungszahl des Anions mit der Konzentration. Beim Stehen der Lsgg. von Platinchlorid zeigt die Leitfähigkeit eine durch die Einw. des Lichtes bedingte bedeutende Zunahme. Würde diese auf Hydrolyse, also einfacher B. von freier Salzs. und chlorärmeren Platinverbb. beruhen, so müfsten die Überführungszahlen des Anions durch die längere Einw. des Lichtes vermindert werden, weil sich die freie Salzs. an der Stromleitung beteiligen würde. Da aber die Überführungszahlen in den lange belichteten Lsgg. dieselben sind, wie in frischen Lsgg., mufs geschlossen werden, dafs sich aus dem Platinchlorid Platinchlorwasserstoffs. bildet, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2H_2PtCl_4O = H_2PtCl_6 + PtCl_2O + H_2O.$$

In wss. Lsgg. von Zinnchlorid zeigte sich eine schwache Überführung des Zinns

nach der Kathode. Unter der Annahme, daſs die Dissociation nach dem Schema erfolgt:

$$SnCl_4 = 4Cl + Sn,$$

ergeben sich aus den Messungen für das Verhältnis der Beweglichkeiten von Sn zu Cl unwahrscheinlich kleine Werte, so daſs diese Annahme falsch zu sein scheint. (WIEDEMANN's Ann. 68. 853—59. 8/8. Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.)

BODLÄNDER.

Arthur Rosenheim und **Edward A. Sasserath**, *Zur Kenntnis des Osmiums.* I. Verbb. der Osmiumsäure: Durch Einw. von SO_2 auf stark alkal. Lsgg. von Überosmiums. gelang es, eine neue, sehr beständige u. reaktionsfähige Verbindungsreihe der Osmiums., die *schwefligosmiumsauren Salze*, zu erhalten. Na-Salz, $3Na_2O \cdot OsO_2 \cdot 4SO_2 + 5H_2O$, hellbraune, in durchfallendem Licht gelbliche Nadeln, zll. in W. von 50° zu einer rotbraunen, leicht zers. Fl. Durch NaOH wird eine violette Lsg. von Natriumosmiat erhalten, durch $BaCl_2$ ein hellbraunes Ba-Salz, durch $AgNO_3$ ein gelbbraunes Ag-Salz gefällt. — Das Kaliumsalz ist äuſserlich dem Na-Salz sehr ähnlich, ist aber wesentlich komplizierter zusammengesetzt wie dieses. Je nach den Konzentrationsbedingungen entstehen die Salze $7K_2O \cdot 4OsO_2 \cdot 10SO_2$ (wasserfrei, mit 3 und mit 7 Mol. Krystallw.) und $11K_2O \cdot 4OsO_2 \cdot 14SO_2 + 7H_2O$, ohne daſs es jedoch gelang, die Bildungsbedingungen für jedes Salz genau festzustellen. — Ein korrespondierendes Ammoniaksalz konnte nicht erhalten werden.

Die Na-Verb. fassen Vff. als das Na-Salz einer komplexen Schwefligosmiums. auf und geben ihr die Konstitution I. Bezüglich der Konstitution der Kaliumverbb. bemerken Vff., daſs man letztere möglicherweise von einem dem Kaliumdichromat entsprechenden Kaliumosmiat, $K_2Os_2O_7$, ableiten und durch die Formeln II. u. III. ausdrücken könne.

I.	II.	III.
$\begin{matrix}NaO\\NaO\end{matrix}{>}Os(SO_3Na)_4 + 5H_2O$	$\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}{>}Os_2\begin{matrix}(OH)_5\\(SO_3)_5\end{matrix}$	$\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}{>}Os_2\begin{matrix}(OH)_5\\(SO_3)_5\end{matrix} + 2K_2SO_3$

Die Einw. von SS. und sauren Salzen auf die schwefligosmiums. Salze führt leicht zu Verbb. des vierwertigen Os. Bei derartigen Verss. gelang es, als Zwischenprod. das *Natriumosmiumhexachlorid*, Na_6OsCl_{12}, darzustellen, indem man trockenes schwefligosmiums. Na unter kurzem, gelindem Erwärmen einem Strom von HCl aussetzte, das schwarze Reaktionsprod. in wenig w. W. löste und das Filtrat über H_2SO_4 einengte. Glänzende, kupferfarbige Blättchen, die noch Na-Bisulfit wahrscheinlich als Verunreinigung enthielten.

II. Verbb. des Osmiumdioxyds. Salze der *Osmiumchlordichlorwasserstoffsäure*, $Na_2OsCl_6 + 2H_2O$, durch Überleiten von trockenem HCl über schwefligosmiums. Na bei allmählich auf schwache Rotglut gesteigerter Temperatur, besser noch durch Kochen des Salzes mit überschüssiger, rauchender HCl (D. 1,19). Aus dem Na-Salz erhält man durch doppelte Umsetzung mit KCl, NH_4Cl und $AgNO_3$ die ebenfalls bereits bekannten K-, NH_4- u. Ag-Salze. — Salze der *Osmiumbromidbromwasserstoffsäure*, $Na_2OsBr_6 + 4H_2O$, gewonnen wie das entsprechende Chlorid, metallisch glänzende, lange, schwarzbraune Prismen. — K_2OsBr_6, schwarzbraunes, krystallinisches Pulver mit Kupferglanz, aus verd. Lsg. swl., gröſsere, gut ausgebildete Oktaeder mit Würfelflächen. — $(NH_4)_2OsBr_6$, tiefschwarzes Krystallpulver, aus verd. Lsg. schwarzbraune Oktaeder u. Tetraeder. — Ag_2OsBr_6, flockiger, unl., indigoblauer Nd. — Verbb. der Osmiumjodidjodwasserstoffs. lieſsen sich auf analoge Weise nicht darstellen. Bei der Einw. von gasförmigem HJ blieb eine schwarze, grünlich glänzende M. zurück, die alle Eigenschaften des von MORAHT u. WISCHIN beschriebenen Osmiumtetrajodids, OsJ_4, zeigte. Bei der Einw. konz. HF auf das schwefligosmiums.

Na bildete sich unter Entw. von SO_2 ein voluminöser, tiefschwarzer Nd., dessen Analyse auf ein Osmiumdioxyhydrat, $OsO_2 + 4H_2O$, stimmte. Diese Rk. soll noch näher untersucht werden.

Durch Einw. von Alkalibisulfitlsgg. auf schwefligosmiums. Salze, sowie durch Behandlung der osmiumhalogenwasserstoffs. Salze mit Alkalisulfit- und -bisulfitlsgg. wurde eine Reihe aufserordentlich beständiger, schön charakterisierter Verbb. erhalten, die sich als Substitutionsprodukte der Osmiumchloridsalze, R_2OsCl_6, darstellen. — Natriumsalze der osmischwefligen Säure, $[Os(SO_3)_6]Na_8 + 8H_2O$, durch Einw. einer konz. Na-Bisulfitlsg. auf eine wss. Lsg. von Na-Osmiumchlorid, Na_2OsCl_6, bei Siedehitze, bräunlich weifser, krystallinischer Nd., der aus stark verd. Na-Bisulfitlsg. umkrystallisiert, mkr., sternförmig verwachsene Prismen darstellt, swl. in W. unter allmählicher Zers., giebt mit Alkalien einen intensiv blauen Nd. Die Salze $[Os(SO_3)_6]Na_8 + 3H_2O$ und $- + OH_2O$ entstehen durch längeres Behandeln von schwefligosmiums. Na in der Kälte mit Na-Bisulfitlsg. Erfolgt die Einw. des Na-Bisulfits im letzteren Falle in der Siedehitze, so erhält man das Salz $\left(Os{}^{H_2O}_{(SO_3)_5}\right)Na_8 + 4H_2O$, schneeweifses Krystallpulver, das im übrigen dem vorhergehenden Na-Salz gleicht. Auf Zusatz einer Lsg. von neutralem Natriumsulfit bei etwa 60° zu einer Lsg. von Na-Osmiumchlorid scheidet sich das Chlorosulfit, $\left(Os{}^{Cl}_{(SO_3)_5}\right)Na_7 + 6H_2O$, in Form eines hellvioletten, krystallinischen, in sd. W. mit rotvioletter Farbe unter rascher Zers. l. Nd. ab. Durch Einw. von neutralem Na-Bisulfit auf schwefligosmiums. Na bei etwa 50° entsteht ein tief violetter, mikrokrystallinischer Nd. von der Zus. $[O : Os(SO_3)_4]Na_6 + 3H_2O$.

Kaliumsalze der osmischwefligen S.: Durch Einw. einer K-Bisulfitlsg. in der Siedehitze auf schwefligosmiums. K oder K-Osmiumchlorid entstehen schön ausgebildete, weifse Nadeln des K-Salzes, $[Os(SO_3)_6]K_6H_2 + 2H_2O$, das viel leichter l. ist, als irgend eines der Na-Salze, und sich ohne Zers. aus w. W. oder verd. Bisulfitlsg. umkrystallisieren läfst. Bei der Behandlung von K-Osmiumchlorid in der Kälte mit einer Lsg. von neutralem Kaliumsulfit schieden sich schneeweifse Nadeln des Salzes $\left(Os{}^{H_2O}_{(SO_3)_5}\right)K_8 + 4H_2O$ ab, denen eine geringe Menge gelber, langer Nadeln beigemengt war, die jedenfalls einem Chlorosulfit angehören. Die Einw. von Kaliumbisulfit auf schwefligosmiums. K in der Kälte oder bei gelinder Wärme führt zu einem schön krystallisierenden, weifs bis schwach rosa gefärbten Salz von der Zusammensetzung $\left(Os{}^{H_2O}_{(SO_3)_{11}}\right)K_{11}H_3 + 5H_2O$. (Z. anorg. Ch. **21**. 122—44. 4/8. [Juni]. Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

A. Recoura, *Über die isomeren Zustände des Chromiacetats: Anormales, violettes, zweisäuriges Acetat, anormales, grünes, einsäuriges Acetat.* Anormales, violettes, zweisäuriges Acetat oder Chromodiessigsäure: Die grüne Lsg. des normalen Chromiacetats verwandelt sich in einigen Stunden in eine violette Fl. (vergl. Seite 416). Die in ihr enthaltene Verbindung ist gerade so wie das zweite Umwandlungsprodukt des normalen Salzes kein Salz des Chroms mehr, sondern mufs als eine zweibasische S. mit komplexem Radikal von der Zus. $[Cr(C_2H_3O_2)](C_2H_4O_2)_2$, *Chromodiessigsäure* genannt, aufgefafst werden. Es ergiebt sich dieses aus dem schon früher geschilderten Verhalten des Salzes gegenüber Alkali und aus kryoskopischen Messungen. Diese Verb. liefs sich in reinem Zustande nicht isolieren, da sie sich beim Konz. der Lsg. sofort in die Chromomonoessigs. verwandelt und

durch organische Reagenzien aus der Lsg. nur als zähe, nicht weiter zu reinigende M. abgeschieden werden konnte.

Grünes, anormales, einsäuriges Acetat oder grüne Chromomonoessigsäure: Das Prod. der dritten Umwandlungsphase des normalen Chromiacetats ist ein Isomeres der violetten Chromomonoessigs. Man kann es bedeutend schneller durch Kochen einer Lsg. irgend eines Chromiacetats unter Zusatz von etwas Essigs. erhalten und aus dieser grünen Lsg. durch freiwilliges Verdunstenlassen derselben über H_2SO_4 und Eg. in fester Form als eine grüne M. von der Zus. $Cr(C_2H_3O_2)_3 \cdot {}^1/_2 H_2O$ gewinnen. Die *grüne Chromomonoessigsäure*, $[Cr(C_2H_3O_2)_2]C_2H_4O_2$, besitzt im allgemeinen die Eigenschaften der violetten S.

Die molekulare Umwandlung des normalen Acetats in seine Isomeren erfolgt wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichungen:

$$Cr(C_2H_3O_2)_3 \cdot 2H_2O = [Cr(OH)_2C_2H_3O_2](C_2H_4O_2)_2,$$
$$[Cr(OH)_2C_2H_3O_2](C_2H_4O_2)_2 = H_2O + [Cr(OH)(C_2H_3O_2)_2]C_2H_4O_2,$$
$$2[Cr(OH)(C_2H_3O_2)_2]C_2H_4O_2 = H_2O + [Cr_2O(C_2H_3O_2)_4](C_2H_4O_2)_2.$$

Im letzteren Fall ist neben der inneren Wasserabspaltung eine gleichzeitige Polymerisation anzunehmen und dementsprechend die empirische Formel zu verdoppeln. Das in den empirischen Formeln enthaltene W. ist demnach Konstitutionswasser. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 288—91. [31/7.*].) DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise, *Synthese der β-β-Dimethyllävulinsäure.* Dieselbe erfolgte in der früher (S. 417) beschriebenen Weise durch Einw. von Zinkmethyl auf das Esterchlorid der Dimethylbernsteinsäure. Zur Darst. des letzteren wurde erst der *saure α-α-Dimethylbernsteinsäureester*, $CO_2H \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, durch Behandeln des α-α-Dimethylbernsteinsäureanhydrids mit Na-Äthylat etc. dargestellt u. dieser durch Einwirkung von PCl_5 in das *Esterchlorid der Dimethylbernsteinsäure*, $ClOC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, eine schwere, bewegliche, charakteristisch riechende, beim Destillieren leicht zers. Fl., verwandelt. Läfst man auf dieses Esterchlorid Zinkmethyl einwirken, so erhält man *β-β-Dimethyllävulinsäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, farblose Fl., Kp_{18}. 151—152°. — *β-β-Dimethyllävulinsäureäthylester*, Kp_{20}. 106—107°, Kp_{22}. 109 bis 110°. — *β-β-Dimethyllävulinsäuresemicarbazon*, $C_8H_{15}N_3O_3$, Nadeln, F. 190°, swl. in k. A., wl. in sd. A. — Die Konstanten der vorstehenden Verbb. sind identisch mit den betreffenden Derivaten, welche bei der Oxydation des Campholens (TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 594; C. **97**. I. 815) erhalten wurden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 715—19. 5/8.) HESSE.

E. E. Blaise, *Synthese der γ-γ-Dimethylhexanonsäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Als Ausgangsmaterial zu dieser Synthese wurde der *saure Dimethylglutarsäureäthylester*, $CO_2H \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, benutzt. Dieser Ester wurde durch Einw. von Na-Äthylat auf α-α-Dimethylglutarsäureanhydrid und Zerlegen des in A. swl. Na-Salzes mit HCl als ölige Fl., Kp_{22}. 172—177° (unter starker Zers.), erhalten. Das entsprechende Esterchlorid, $COCl \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, wird durch Einw. von Zinkmethyl etc. in *γ-γ-Dimethylhexanonsäure*, $C_8H_{14}O_3$, farblose Krystalle, F. 48—49°, Kp_{16}. 167—175°, übergeführt. — NH_3-Salz, F. 115—118° (TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 253; C. **97**. I. 497, giebt F. 110° an). — *γ-γ-Dimethylhexanonsäuresemicarbazon*, $C_9H_{17}N_3O_3$, prismatische, weifse Nadeln, F. 185° (unter Zers.), ll. in A. — Die synthetische Dimethylhexanons. ist mit der bei der Oxydation der β-Campholens. und Isolauronols. erhaltenen Säure identisch. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 719—22. 5/8.) HESSE.

G. Ponzio u. A. de Gaspari, *Umwandlung der Ketone in α-Diketone. IV. Aliphatische Ketone*, $CH_3CH_2COCH_2R$. (Vgl. Gaz. chim. ital. **28**. II. 262; C. **98**. II.

965.) *Äthylpentadecylketon*, $CH_3CH_2CO(CH_2)_{14}CH_3$, u. *Äthylheptadecylketon*, $CH_3CH_2CO(CH_2)_{16}CH_3$, liefern trotz ihrer normalen Struktur mit HNO_3 nur je ein α-Diketon. Nur die Methylengruppe des Äthylradikals wird angegriffen, und zwar bilden sich in dem vorliegenden Falle nicht die α-Diketone selbst, sondern die entsprechenden Isonitrosoketone, die daher als Zwischenprodd. bei der B. der Diketone aufzufassen sind.

Äthylpentadecylketon, $C_{18}H_{36}O$, F. 53—54°, giebt mit HCl und Isoamylnitrit das *Isonitrosoäthylpentadecylketon*, $CH_3C(NOH)\cdot CO\cdot(CH_2)_{14}\cdot CH_3$, aus PAe. feine Nadeln, F. 79—80°, l. in A., Ä., Bzn., unl. in W. Im Gegensatz zu anderen Isonitrosoketonen löst es sich in NaOH, resp. KOH nur in der Wärme, um sich in der Kälte wieder auszuscheiden. Mit N_2O_4 liefert es das Dinitroäthan, mit Hydroxylamin das *Acetylpalmityldioxim*, $CH_3\cdot C(NOH)\cdot C(NOH)\cdot(CH_2)_{14}\cdot CH_3$, aus A. feine Nadeln, F. 147 bis 148°, l. in Ä., in w. Bzn., unl. in PAe. Mit HNO_3 bildet das Äthylpentadecylketon neben unverändertem Ausgangsprod., Dinitroäthan und Palmitins. ein mit dem bei der Einw. von HNO_3 erhaltenen identisches Isonitrosoketon, F. 79—80°.

Äthylheptadecylketon, $CH_3CH_2CO(CH_2)_{16}CH_3$, wurde gewonnen durch Einw. von 1 Mol. $Zn(C_2H_5)_2$ auf 2 Mol. Stearylchlorid, $CH_3(CH_2)_{16}COCl$. Aus A. glänzende Blättchen, F. 60—61°, wl. in k. A., l. in den anderen organischen Solvenzien. *Äthylheptadecylketoxim*, $CH_3CH_2C(NOH)(CH_2)_{16}CH_3$, aus A. Nadeln, F. 55,5—56,5°, wl. in A. und PAe., zl. in Ä. und Aceton. Einw. von HNO_3 liefert das *Isonitrosoäthylheptadecylketon*, $CH_3C(NOH)CO(CH_2)_{16}CH_3$, aus PAe. seidenglänzende Nadeln, F. 80 bis 81°, zl. in A., Ä., Bzn. Mit N_2O_4 wird es in Dinitroäthan, mit Hydroxylamin in *Acetylstearyldioxim*, $CH_3C(NOH)C(NOH)(CH_2)_{16}CH_3$, aus A. dünne Nadeln, F. 120 bis 121°, l. in organischen Solvenzien, aufser in PAe., gespalten. Einw. von HNO_3 giebt neben unverändertem Keton und Stearins. ebenfalls das Isonitrosoäthylheptadecylketon, F. 80—81°. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 471—76. 1/8. [Mai]. Allgem. chem. Univ.-Lab. Turin.) ROTH.

G. Urbain und **A. Debierne**, *Über einige Acetylacetonate.* Die Acetylacetonate erhält man im allgemeinen durch direkte Einw. des Acetylacetons auf wss. Suspensionen der Hydrate oder Carbonate oder durch doppelte Umsetzung eines Alkaliacetylacetonats mit der Lsg. eines neutralen Salzes. Einige Acetylacetonate entstehen ebenfalls durch Einw. des Acetylacetons auf die Acetate und selbst auf die wasserfreien Chloride, z. B. beim Al. In diesen Fällen wirkt das Acetylaceton wie eine starke S. Im Verlauf ihrer Arbeit konstatierten die Vff., dafs gewisse Oxyde, wie die Sesquioxyde des Mn und Co, deren n. Salze unbeständig sind, mit dem Acetylaceton prächtig krystallisierende und bemerkenswert beständige Verbb. liefern. Die kryoskopischen Messungen ergaben für die Acetylacetonate der untersuchten Sesquioxyde die allgemeine Formel MR_3 und nicht M_2R_6. Ihre Zus. entspricht daher dem Schema $M[CH(COCH_3)_2]_3$. — *Ferriacetylacetonat*, lebhaft rot gefärbte Krystalle aus Bzl., F. 184°, zers. sich etwas oberhalb dieser Temperatur, ll. in Chlf., Bzl., A., Essigäther und Aceton, weniger l. in Ä. und Terpentinöl, kl. in W. — *Manganiacetylacetonat*, schwarze, glänzende Einzelkrystalle aus Ä., Pulver grünlichbraun, F. 172°, zers. sich bei weiterem Erhitzen, in denselben Lösungsmitteln leichter l., als das Fe-Salz. — *Kobaltiacetylacetonat*, schwarze Krystalle, Pulver hellgrün, F. 240°, beständiger als die Salze des Fe und Mn, gleicht in bezug auf Löslichkeit dem letzteren. — *Chromiacetylacetonat*, rotviolette Krystalle, F. 214°, Kp. 340°, unzers., der Dampf ist grün, löst sich wie die vorhergehenden Salze. — *Aluminiumacetylacetonat*, entsteht leicht durch Einw. von Acetylaceton auf wasserfreies $AlCl_3$, entspricht im übrigen den Angaben von A. COMBES. — Die Darst. des Nickeliacetylacetonats gelang nicht. — Sämtliche Acetylacetonate verbinden sich, wenn man sie aus Chlf. krystallisiert, mit 2 Mol. dieses Lösungsmittels. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 302—5. [31/7.*]. Chem.-Physikal. Lab. d. Sorbonne.) DÜSTERBEHN.

Arminius Bau, *Über krystallisierte Melibiose.* Der wirksame Bestandteil der Melitriose, welcher die Unterscheidung der Hefen des Sammelbegriffes Sacchar. cerevisiae als untergärige oder obergärige zu erkennen, andere Hefetypen genauer physiologisch zu definieren und endlich den Nachweis zu führen gestattet, ob eine obergärige Preſshefe mit Unterhefe vermischt ist, ist die Melibiose. Die Darst. der Melibiose geschah durch Vergären von Melitriose in steriler Lsg. mit einer Reinkultur von Oberhefe (Typus O. F.); die dabei verbleibende Melibioselsg wurde durch Tierkohle, Eindampfen, Auflösen des Sirups in A., Fällen des Filtrates mit Ä. u. nochmaliges Lösen in 70 gewichtsprozentigem A. gereinigt. Aus dieser Lsg. wurde bei 0° mit einer auf +0,5° abgekühlten wss. Lsg. von $Ba(OH)_2$ und mit k. A. von 92°/₀ die Melibiosebariumverb. gefällt, letztere nach dem Absaugen und Waschen durch CO_2 und nachher Schwefels. zers., das Filtrat hiervon unter 80° C. zum Sirup verdampft, mit 92°/₀ig. A. versetzt, so daſs eine Lsg. mit etwa 70°/₀ A. entstand, und unvollständig mit Ä. gefällt. Die alkoh.-äth. Lsg. wurde vom sirupösen Nd. abgegossen; aus letzterem krystallisierte nach einigen Wochen Melibiose aus, welche vom d-Fruktosesirup durch Abtropfenlassen und Pressen getrennt und dann umkrystallisiert wurde. Die Melibiose krystallisiert am leichtesten aus konz. wss. Lsg., zumal wenn diese nicht über 80° C. erhitzt war, oder aus einer gesättigten Lsg. von 78°/₀ A. bei Ggw. von Krystallen. — Ihre Krystalle sind luftbeständig, nicht hygroskopisch, l. sich leicht in W., in Methylalkohol, wenig leicht in A. Bei 80° wird die Melibiose im trockenen Zustande, wie auch in konz. Lsg. schon merklich zers. Sie krystallisiert mit 2 Mol. H_2O; F. derselben lieſs sich nicht scharf bestimmen. Die aus W. krystallisierte Melibiose sintert stark bei 82—83° und schm. unvollständig bei 84 bis 85°. Ihre krystall. Form gehört dem monoklinen System an. Das spez. Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D^{20} = +129{,}38°$, dasselbe ist gleich nach dem Auflösen indes wenig geringer. Sie reduziert, auf Trockensubstanz berechnet, Fehling'sche Lsg. nur 92—95°/₀ so stark, als Maltose und wird von Oberhefen weder hydratisiert, noch vergoren, während sie durch Unterhefen in d-Glucose und d-Galaktose zerlegt und vollständig vergoren wird. (Wchschr. Brauerei **16**. 397—400. 4/8.) Proskauer.

W. Herzog, *Einige Kobaltverbindungen der Saccharose und Glykose.* Nach Papasogli (Bull. Ass. Chim. **13**. 68; C. **95**. II. 663) giebt eine wss. Rohrzuckerlsg. mit einigen Tropfen einer Kobaltsalzlsg. und NaOH im Überschuſs versetzt eine ziemlich beständige amethyst-violette Färbung, während Traubenzucker unter gleichen Bedingungen eine Blaufärbung geben soll, die bald in ein schmutziges Grün übergeht. Papasogli will diese Rk. zum Nachweis von Rohrzucker neben Traubenzucker benutzen. Nach Vf. Beobachtungen sind die Farbenunterschiede jedoch zu wenig prägnant, selbst in reinen Lsgg., da auch bei Rohrzucker die Färbung bald in ein schmutziges Grün übergeht.

Bei gröſserer Zugabe des Kobaltsalzes und Überschuſs von genügend starker NaOH oder KOH zu Rohrzuckerlsgg. entstehen Ndd. von bisher unbekannter Zus., die zunächst, analog dem Nickelglykosat von Chapman (C. r. d. l'Acad. des sciences **63**. 222; C. **91**. I. 1029) als Kobaltsaccharat aufgefaſst werden könnten, es aber nicht sind, vielmehr vermutlich Doppelsalze von Kobaltsalzen mit Alkalisaccharat. Fällt man nämlich eine Kobaltsulfatlsg. mit Alkali, so entsteht ein hellblauer Nd., der bald in rosa Kobalthydroxyd übergeht. Löst man diesen Nd. in Essigs., so färbt sich die Fl. gelb. Die Zuckerverb. des Kobalts zeigt aber auf Zusatz von Essigs. die frühere Rosafarbe des Kobaltsulfates, konnte also nicht eine Verb. von Zucker und CoO gewesen sein. Die Kobaltsalze wirken nicht gleichartig, die Beständigkeit der Färbung nimmt in der Reihe ab: Nitrat, Chlorür, Sulfat. Die Kalisalze sind wiederum beständiger als die Natronsalze. Auch NH_3 färbt eine Lsg. von Rohrzucker und Kobaltsalz violett, der entstehende Nd. löst sich aber schnell wieder auf.

Die Färbung ist die beständigste von allen. Nach Essigsäurezusatz entsteht die Färbung auf erneute Übersättigung mit NH_3 nicht wieder, wohl aber auf Zusatz von NaOH oder KOH.

Traubenzucker giebt ganz ähnliche Rkk. Der Nd. ist dunkelblau, anfangs ebenfalls violett. Auf Zusatz von Essigs. kehrt die ursprüngliche Farbe des Kobaltsalzes zurück. Mit NH_3 entsteht intensive Violettfärbung, die beim Kochen noch dunkler, beim Erkalten aber kirschrot wird, sich sonst wie die Rohrzuckerrk. verhält. Löst man, wie bei Chapmann, Kobalthydroxyd in NH_3 und versetzt mit einer alkoh. Traubenzuckerlsg., so entsteht zuerst eine Trübung, beim Erhitzen scheidet sich aber sofort reine Glykose ab, ein Zeichen, dafs Kobalt kein Glykosat bildet. (Chem.-Ztg. **23**. 627—28. 2/8. Wevelinghofen.) Woy.

Et. Barral und **Albert Morel**, *Über die Darstellung der Chlorkohlensäurephenylester*. Bereits an anderer Stelle (S. 288) veröffentlicht; hinzuzufügen sind einige Angaben über die allgemeinen Eigenschaften dieser Verbb. Es sind farblose, sehr reaktionsfähige Fll., von denen mehrere nach einigen Tagen eine rosa, darauf rote oder violette Farbe annehmen, selbst wenn sie in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden. Sie sind mit einigen Ausnahmen bei 0° noch flüssig, destillieren im Vakuum unter 25 und selbst unter 40 mm Druck unzers. — die bei gewöhnlicher Temperatur festen Chlorkohlensäureester mit höherem Kp. zers. sich zum gröfsten Teil oder gänzlich beim Rektifizieren im Vakuum, — zers. sich sämtlich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck in $COCl_2$ und den s. Kohlensäureester. Der Geruch ist stechend aromatisch, der Dampf sehr reizend für die Augen und die Atmungswege. Sie sind unl. in k. W. und stark verd. Alkalien, von denen sie in der Kälte nur langsam, in der Hitze sehr schnell zers. werden, l. in allen Verhältnissen in den AA., ll. in allen organischen Lösungsmitteln, auch in k. PAe., wodurch sie von den in PAe. swl., s. Estern getrennt werden können. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 722—27. 5/8. Lyon. Medizin. Fakultät.) Düsterbehn.

Et. Barral und **Albert Morel**, *Über einige Chlorkohlensäurephenylester*. (Vgl. vorst. Ref. und S. 288). *Chlorkohlensäurephenylester*, $CO(Cl)(OC_6H_5)$, farblose Fl., Kp_{20}. 95°, Kp_{25}. 97—98°, färbt sich ziemlich schnell johannisbeerrot. — *Chlorkohlensäure-o-kresylester*, $CO(Cl)(OC_6H_4CH_3)$, farblose Fl., Kp_{25}. 114°, Kp_{35}. 119°, färbt sich ziemlich schnell violett. — *Chlorkohlensäureguajacylester*, $CO(Cl)(OC_6H_4OCH_3)$, farblose, mit der Zeit violett werdende Fl., Kp_{25}. 112°, riecht kreosotähnlich. — *Chlorkohlensäurethymylester*, $CO(Cl)[OC_6H_3(CH_3)(C_3H_7)]$, farblose Fl., Kp_{25}. 122—124°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 727—28. 5/8. Lyon. Medizin. Fakultät.) Düsterbehn.

Giovanni Ortoleva, *Einwirkung von Jod auf Zimmtsäure in Pyridinlösung*. Wie die Acylierung der AA. und Phenole nach Einhorn und Hollandt (Liebig's Ann. **301**. 95; C. **98**. II. 423) in Pyridinlsg. glatt vor sich geht, gelingt auch die Jodierung der Zimmts. leicht in Pyridinlsg. — 8 g Zimmts. (1 Mol.), in 4 g Pyridin gel., mischt man mit einer k. Lsg. von 5 g Jod (1 Mol.) in 160 ccm A. Nach 14-tägigem Stehen scheidet sich eine krystallinische M. ab, die durch wiederholtes Waschen mit A. und Ä. als ein schwach gelbliches Pulver, F. 165—166° unter Zers., erhalten wurde. Dieses *Jodzimmtsäuresalz des Pyridins* von der Zus. $C_{14}H_{12}NJO_2$ enthält sein Jodatom in der Seitenkette, denn bei der Behandlung mit NaOH lieferte es Benzoylessigs., F. 85—90°, resp. Acetophenon. Unter besonderen Versuchsbedingungen durch Erhitzen von 2 g dieses Pyridinsalzes mit 20 ccm 2%ig. NaOH u. Ansäuern des Filtrates mit schwefliger Säure gewinnt man die *β-Jodzimmtsäure*, $C_6H_5CJ=CHCOOH$, aus Bzl. weifse, an der Luft sich gelblich färbende Nadeln, l. in A., Ä., wl. in W., die $KMnO_4$ schon in der Kälte reduzieren. Silbersalz, weifse, glänzende Schuppen, bei 154° sich zers. unter B. von Phenylenacetylen. Kalksalz, $(C_9H_{10}JO_3)_2Ca$

+ $3^1/_2 H_2O$, kurze, farblose Nadeln. Zum Schlufs weist Vf. auf die von LIEBERMANN und SACHSE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2588; C. **91**. II. 810) beschriebene Dijodzimmts., $C_6H_5CJ{=}CJCOOH$, hin, deren Silbersalz beim Erhitzen sich, ganz analog, in CO_2, AgJ und Jodphenylacetylen zers. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 503—9. 3/8. [8/7.] Chem. Univ.-Inst. Palermo.) ROTH.

A. Angeli und **M. Spica**, *Über einige Nitrosoindole.* (Gaz. chim. ital. **29**. I. 500—3. — C. **99**. II. 341.) ROTH.

Luigi Sabbatani, *Pharmakologische Untersuchungen über das Tetramethylcyanpyridon.* Vf. berichtet über pharmakologische Verss. mit *n-Methyl-β-cyan-α,β,γ-trimethyl-α-pyridon (Tetramethylcyanpyridon).* Dieses Oxypyridinderivat, von GUARESCHI (Atti R. Accad. Torino **34**; C. **99**. I. 289) dargestellt, zeigt auch in 100-facher Verdünnung höchst bitteren, an Chinin und Bittersalz erinnernden Geschmack; es giebt mit dem BOUCHARDAT'schen Reagens einen ziegelrotbraunen, leicht sich zers. Nd., mit NESSLER's Reagens, auch in sehr verdd. Lsgg., einen zitronengelben, amorphen Nd. Trotz dieser Rkk. gelang der Nachweis dieser Substanz im Harn nicht, daher läfst sich auch über ihr Verhalten im Organismus bisher nichts weiter aussagen. Bei Tierverss. erwies sich das Präparat als ein sehr aktiver, aber nur kurz wirkender und wenig gefährlicher Körper; besonders intensiv erregt es das Rückenmark; beim Einträufeln in das Auge ruft es Myosis hervor, und dürfte es daher in der Augenbehandlung Verwendung finden; bei subkutanen Injektionen traten purgative Wirkungen auf; verd. Lsgg. des Pyridons erzeugen beim thätigen wie ruhenden Muskel mehr oder weniger intensive Verkürzungen. (Estr. aus Atti R. Accad. Torino **34**. 14/6. Pharmakolog. Univ.-Lab. Cagliari; Sep. v. Vf. 18 SS.) ROTH.

V. Harlay, *Bemerkungen über die Einwirkung der Wärme auf das Pepsin.* Vf. hat die Angaben, welche sich in der Litteratur über die Einwirkung der Wärme auf Pepsin finden, nachgeprüft u. sich mittels des Russulareagenses (Lsg. von Tyrosinase) von der mehr oder weniger bewirkten Zerstörung des Pepsins überzeugt. Als Kontrolle wandte er die polarimetrische Prüfung an. Die Verss. zeigten, dafs die Zerstörung des Pepsins in wss. Lsg. bei 1—2-stünd. Einw. von 68° herbeigeführt wird, und dafs bei niedrigeren Temperaturen, so z. B. schon bei 60°, eine Abschwächung des Pepsins stattfindet. Besser scheint das Pepsin in einer einfachen wss. Lsg. der Wärme Widerstand zu leisten, als in sogen. physiologischer Lsg., denn AD. MAYER hatte gefunden, dafs in letzterer das Pepsin bei 55—60° zerstört wird. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 105—8. 1/8.) PROSKAUER.

Charles Lepierre, *Wirkung des Formaldehyds auf Eiweifskörper. Umwandlung der Peptone und Albumosen in eiweifsähnliche Körper.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 729—38. 5/8. Coïmbra. Univ.-Lab. — C. **99**. I. 990.) HESSE.

A. Andreocci, *Über eine aktive partiell-racemische Verbindung.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **4**. 259; C. **95**. I. 1069 und FRANCESCONI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **5**. II. 214; C. **96**. II. 1114.) Auf Grund der krystallographischen Unters. von F. MILLOSEVICH u. seiner sonstigen physikalisch-chemischen Eigenschaften hält Vf. das *Acetyldesmotroposantonin*, F. 142°, für eine partiell racemische Verb. Vf. hofft, bald genauere Angaben darüber machen zu können. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 513—16. 3/8. [26/6.] Chem.-pharm. Univ.-Lab. Catania.) ROTH.

A. Andreocci und **P. Alessandrello**, *Über die Spaltung der inaktiven isosantonigen Säure in ihre d- und l-Komponenten mittels Cinchonin.* (Gaz. chim. ital. **29**. I. 479—83. — C. **99**. II. 126.) ROTH.

Physiologische Chemie.

L. Marchlewski, *Untersuchungen über Chlorophyll und seine Derivate* (vergl. J. pr. Chem. [2] **60**. 91; C. **99**. II. 444). Vf. präzisiert seine Einwendungen gegen die Arbeit von BODE (Bot. Centr.-Bl. **19**. 417; C. **98**. I. 992) noch schärfer. (Bot. Centr.-Bl. **20**. 221—22. 11/8. [Juni.] Manchester.) RASSOW.

F. G. Kohl, *Erwiderung auf vorstehende Erklärung des Herrn L. Marchlewski*. Vf. weist die Angriffe von MARCHLEWSKI Punkt für Punkt zurück. (Bot. Centr.-Bl. **20**. 223—27. 11/8. [7/7.] Marburg.) RASSOW.

G. Bode, *Über Phylloxanthin*. Vf. hat seine Unterss. über *Chlorophyllkörper*, besonders *Phylloxanthin*, auf die Kritik von MARCHLEWSKI hin (J. pr. Chem. [2] **59**. 22; C. **99**. I. 530) zum Teil wiederholt (vgl. dazu J. pr. Chem. **57**. 488; C. **98**. II. 494). Er bezeichnet als *Rohchlorophylllösung* den alkoh. Pflanzenextrakt, der den Farbstoff *Chlorophyll* an ein Lecithin gebunden enthält. Durch schwache SS. geht diese Verb. in das olivgrüne, krystallisierte und wohlcharakterisierte *Chlorophyllan* über; dieser Übergang ist keine Spaltung, sondern eine Umlagerung im Lecithinkomplex. Durch Alkalien oder starke SS. wird die Chlorophylllecithinverb. gespalten zu den Bestandteilen des Lecithins und *Alkali-* oder *Säure-*Verbb. des *Chlorophylls*, letztere werden schon durch W. zers. (MARCHLEWSKI's *Alkachlorophyll* und *Phyllocyanin*). Dafs Farbe und spektroskopisches Verhalten bei den verschiedenen Chlorophyllverbb. verschieden ist, kann nicht überraschen, je nach Lösungsmittel u. Verdünnug ist eben der Farbstoff oder ein Ion desselben das färbende Prinzip (vergl. OSTWALD und J. WAGNER; DEUSSEN). *Phylloxanthin* hat Vf. nach den Angaben von MARCHLEWSKI nochmals dargestellt und als unreines *Chlorophyllan* charakterisiert; es ist also als Chlorophyllderivat zu streichen, ebenso wie Phyllotaonin. Dagegen ist *Phylloporphyrin* ein Umwandlungsprod. des Chlorophylls. (Bot. Centr.-Bl. **20**. 227—39. 11/8. [Juni.] Innsbruck. Bot. Inst.) RASSOW.

F. Chancel, *Aschen- und Cellulosegehalt von Posidonia caulini*. Um zu ermitteln, ob die grofsen Mengen von Posidonia caulini, welche an einzelnen Punkten der Küste von Mittelfrankreich ans Land geworfen werden, verwertbar sind, hat Vf. eine Unters. der Zus. dieser Pflanze vorgenommen. Es ergab sich ein Aschengehalt der Trockensubstanz von 34,7%. Durch Waschen der Posidonia und Verbrennen erhielt man 10,9% Asche. (Die Kräuter waren nach dem Trocknen bei 100° gewogen.) Die Zus. der Asche war folgende:

NaCl	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Fe_2O_3	SiO_2	P_2O_5	CO_2	SO_3
6,9%	2,5%	5,7%	17,8%	38,6%	0,3%	3,7%	0,6%	14,6%	9,0%.

Aufserdem war eine geringe Menge Mn vorhanden. — Aus den Bestimmungen des Cellulosegehaltes ergiebt sich, dafs zur Papierfabrikation die Posidonia etwas weniger Ausbeute als Stroh geben würde, nämlich 40—45%. Durch 6-stünd. Behandeln mit W. bei 150° verliert die Posidonia 50—51% an Gewicht. Der braungefärbte Rückstand scheint zur Bereitung geringwertigen Papiers geeignet zu sein. Derselbe enthält ca. 5,5% Asche. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 740—42. 5/8. Marseille. Fakultät der Wissenschaften.) HESSE.

Fil. Bottazzi und **J. Cappelli**, *Natrium und Kalium in den Erythrocyten des Blutes verschiedener Tierarten und bei Anämie durch Aderlafs*. In Fortführung früherer Verss. haben Vff. gefunden, dafs bei allen Tieren mit nuklearen Erythrocyten in letzteren Kalium weit über Natrium vorherrscht. Von Mammiferen besitzen auch die Kaninchen Erythrocyten, die reicher an K als an Na sind, eine Beobach-

tung, die auch schon ABDERHALDEN (Ztschr. physiol. Ch. **25**. 65; C. **98**. II. 43) gemacht hat. Zur Erklärung dieser Erscheinung nehmen Vff. die Hypothese an, dafs auch die Erythrocyten der Mammiferen nukleïnartige Substanzen enthalten, und je nach ihrer Menge steigt auch der Gehalt der Erythrocyten an K. Denn im allgemeinen finden sich Kaliverbb. im Gefolge von Nukleïnsubstanzen, Natriumverbb. bei den einfacheren Proteïnsubstanzen, doch bedarf diese Hypothese, wie Vff. hervorheben, noch der experimentellen Bestätigung. — II. Einflufs der Anämie durch Aderlafs. Anämie ruft, besonders bei längerer Dauer, konstant eine Abnahme des Na u. des K in den Erythrocyten hervor. Nach früheren Beobachtungen findet unter solchen Bedingungen auch ein Verlust an Proteïnsubstanzen statt, und kann diese analoge Abnahme von Proteïn- und Mineralbestandteilen in den Erythrocyten vielleicht dazu dienen, ihr gegenseitiges Verhältnis zu einander aufzuklären. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. II. 65—73. 4/8. Physiologisches Lab. Florenz.) ROTH.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Willibald Winkler, *Untersuchungen über das Wesen der Bakterien und deren Einordnung im Pilzsystem.* Vf. hat zur Verfolgung seiner in der Überschrift gekennzeichneten Unterss. den Weg gewählt, durch Reinkulturen von Bakterien den Zusammenhang mit dem Pilzsystem festzustellen. Der Aufsatz ist rein morphologisch und beschäftigt sich im vorliegenden Teil mit den Bakterioblasten und Bakterienplasmodien. (Schlufs folgt.) (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. II. **5**. 569—79. 15/8. Hochschule f. Bodenkult. in Wien.) PROSKAUER.

H. Will, *Eine Mycodermaart und deren Einflufs auf Bier* (Forts. und Schlufs von S. 449). Übereinstimmende Verss. haben ergeben, dafs aufser bei höherer Temperatur auch bei starker Infektion mit Mycoderma obergäriges Bier im Geschmack ungünstig beeinflufst wird, während bei Untergärungen kaum eine Geschmacksdifferenz bestand. Gleichwohl haben eine Reihe von Verss. und Beobachtungen an Jungbier von Reinhefe, welches mit der vorliegenden Mycodermaart geimpft war, gezeigt, dafs unter Umständen auch bei niederer Temperatur eine stärkere Vermehrung eintreten kann, durch welche der Geschmack und der Geruch des Bieres beeinträchtigt wird. Von wesentlichem Einflufs hierauf ist jedenfalls, ob gleichzeitig überhaupt Hefe vorhanden ist, und in welcher Menge, sowie in welchem Zustande. Sterilisiertes, also hefefreies und mit Mycoderma geimpftes Bier wird sehr stark im Geruch und Geschmack beeinflufst. Je mehr Luft in den Gefäfsen eingeschlossen war, oder je mehr die Mycodermazellen Gelegenheit hatten, mit Luft in Berührung zu kommen, und je weniger sie mit Hefe in Konkurrenz treten, desto stärker vermehren sie sich an der Oberfläche und auch in der Tiefe und beeinflussen den Geruch u. Geschmack des Bieres. Aus allen Beobachtungen schliefst Vf., dafs die von ihm besprochenen, durch die vorliegende Mycodermaart verursachten Krankheitserscheinungen sehr selten sind. Auch Würze wird durch die vorliegende Mycodermaart im Geruch und Geschmack in älteren Kulturen beeinflufst; für die Praxis dürften jedoch diese Veränderungen kaum in Betracht kommen.

Die Acidität der Würze wurde durch die bierentfärbende Mycodermaart nur wenig vermehrt, in Bier dagegen trat eine sehr kräftige Säurebildung auf. Vf. hält es nicht für unwahrscheinlich, dafs es gerade die Säurebildung sein kann, welche von Einflufs auf die Entfärbung des obergärigen Bieres bei Ggw. gröfserer Mengen der vorliegenden Mycodermaart ist. Die Säureproduktion wird jedenfalls in erster Linie durch die Oxydation des A. bedingt. Die Mycodermaart kann nach dem Ausfall der Verss. aus dem Zucker der Würze nur eine sehr geringe Menge A. bilden.

Schliefslich berichtet Vf. noch über die Widerstandsfähigkeit junger und alter Mycodermazellen gegen Erhitzen in Fll. (Z. ges. Brauw. **22**. 407—10. 435—38. Juli-Aug. [15/6.] Wissensch. Stat. f. Brauerei. München.) PROSKAUER.

A. Beddies, *Nitronitrosodüngerbakterien in Dauerform.* Vf. hat auf Nährböden, die alle jene Stoffe enthielten, welche man in Komposthaufen und in solchen Abfällen auffindet, bei denen schon seit langem Salpeterbildung beobachtet wurde, Nitronitrosobakterien gezüchtet und deren Produktionsfähigkeit von Nitriten und Nitraten geprüft. Diejenigen Kulturen, die am vollständigsten und schnellsten nitrifizierten, wurden zur Reinzüchtung in einer Nährlsg., die einen Zusatz von 1%$_0$ einer konz. Humuslsg. aufser $^1/_4$%$_0$ Wasserglaslsg. erhalten hatte, benutzt. Vf. beschreibt die erhaltenen Nitro- und Nitrosobakterien u. ihr Verhalten zu Desinfektionsmitteln, wozu damit infizierte Seidenfäden verwendet wurden. Die widerstandsfähigen Bakterien wurden im Gemisch mit steriler Kalkerde etc. zu einer Impferde verarbeitet, die sich dazu eignen soll, als Zusatzmittel zu Dungstoff Anwendung zu finden. Kulturverss. zeigten, dafs Topfkulturen, die mit dem nitrifizierenden Präparate beschickt waren, im Vergleich zu anderen, nicht damit beschickten, aber unter gleichen Bedingungen gehaltenen, kräftiger und üppiger gediehen, als diese.

Bei Verss., neben nitrifizierenden Bakterien reduzierende Bakterien für Düngungszwecke zu verwenden, wurden Resultate erzielt, die darauf schliefsen lassen, dafs bei einem Überwiegen von nitrifizierenden Bakterien eine Abscheidung von elementarem N durch die Thätigkeit der reduzierenden Bakterien nicht eintritt, und die letzteren durch die nitrifizierenden in ihrem Wachstum gehindert werden. Dagegen können überwiegende reduzierende Bakterien nitrifizierende schädigen, besonders wenn wenig Luftzuführung vorhanden ist. Vf. wird noch ausführlicher über diese Verss. berichten. (Chem.-Ztg. **23**. 645—47. 9/8.) PROSKAUER.

V. Omelianski, *Über die Isolierung der Nitrifikationsmikroben aus dem Erdboden.* Vf. hatte früher (S. 347) angedeutet, dafs eine der Hauptursachen irriger Anschauungen über die Nitrifikationsmikroben in den technischen Schwierigkeiten liege, die sich der Isolierung derselben entgegenstellen. Er kritisiert die zu diesem Zweck vorgeschlagenen Methoden und beschreibt eingehend das Verf. von WINOGRADSKY, welches sich für genannten Zweck am besten bewährt hat. Zur Isolierung der Nitritbildner eignet sich am besten die Kieselgallerte und für den Nitratbildner der Nitritagar. Die Darst. beider Nährböden, sowie die Technik der Impfung behufs Erzielung von Reinkulturen wird eingehender beschrieben. (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. II. **5**. 537—49. 31/7. [24/5.] Petersburg. K. Inst. exper. Med.) PROSK.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel. *Dormiol* ist Amylenchloral (Pharm. Ztg. **43**. 667; C. **98**. II. 826). — *Phenegol* ist das Quecksilberkaliumsalz der Nitroparaphenolsulfosäure, $(C_6H_3 \cdot SO_3K \cdot NO_2 \cdot O)_2Hg$, rotbraunes, in k. W. sll., geruch- und geschmackloses Pulver von kräftigen antiseptischen Eigenschaften. Derartige Verbb. werden „*Egole*“ genannt, u. bezeichnet man dieselben, je nach dem als Grundlage dienenden Phenol, als Phenegol, *Cresegol, Thymegol* etc. (Pharm. Ztg. **44**. 341—42. 17/5.) v. SODEN.

Annibale Ferraro, *Über ein Verfahren zur Bereitung der alkoholischen Lösung von Pfefferminzessenz.* Vf. giebt ein Apothekerrezept zur Bereitung von Pfefferminzessenz, wobei er statt der alkal. Soda Magnesiahydrocarbonat zu verwenden empfiehlt. (Boll. Chim. Farm. **38**. 252—54. April. [Februar.] Genua.) ROTH.

J. Gadamer, *Notiz über Spiritus Cochleariae.* Da bekanntlich der Gehalt an Butylsenföl im Löffelkrautspiritus mit der Zeit zurückgeht, so soll letzterer in gut verschlossenen Flaschen u. nicht länger als ein Jahr — mit Rücksicht auf die neue einfache Herstellung desselben (Arch. der Pharm. **237**. 105; C. **99**. I. 886) — aufbewahrt werden. (Arch. der Pharm. **237**. 379—80. 25/7.) v. SODEN.

L. van Itallie, *Eine eigentümliche Zersetzung von Kirschlorbeerwasser.* Aus einem 1897 destillierten Kirschlorbeerwasser, welches augenscheinlich eine Zersetzung (Trübung) erlitten hatte, konnten durch geeignete Behandlung zwei verschiedene farb- und geruchlose, stickstoffhaltige, krystallinische Substanzen von FF. 194° und 120° isoliert werden, welche Vf. für Verwandte des Benzimids oder auch für Kondensationsprodd. von Aldehyden und Aminen hält. (Apoth.-Ztg. **14**. 399—400. 5/7. Rotterdam.) v. SODEN.

H. Kühl, *Über Spiritus Formicarum.* Neben der langsam wachsenden Esterbildung, welche, wie schon BECKURTS beobachtete, sofort nach Darst. eines Ameisenspiritus beginnt, spielen sich nach den Beobachtungen des Vf.'s im Spir. formic. noch andere Prozesse ab, welche eine allmähliche Abnahme der titrimetrisch bestimmbaren S. bedingen. (Apoth.-Ztg. **14**. 437—38. 22/7. Gittfelde a/Harz.) v. SODEN.

N. Rusting, *Über Jodvasogen.* Vf. beobachtete, dafs Jodvasogen mit der Zeit einen ziemlich beträchtlichen gelben Nd. absetzt, der aus Ammoniumjodid besteht. Das Jod ist im Jodvasogen z. Tl. frei, z. Tl. chemisch gebunden. In dem 6%igen Präparat von PEARSON sind etwas über 2% freies Jod in dem 3%igen Präparat nur etwa 0,02%. Zur Bestimmung des Gesamt-Jods erhitzt man am besten 0,6—0,8 g mit starkem alkoh. Kali einige Stunden auf 100° im Druckfläschchen, verd. mit W. und verd. H_2SO_4, schüttelt mit PAe. aus und bestimmt in der wss. Lsg. das Jod mit $AgNO_3$. Das nicht freie Jod ist scheinbar an Öls. gebunden, von welcher das Jodvasogen ungefähr 26% enthält, welche mit NH_3 gesättigt ist. Bei längerem Aufbewahren geht das freie Jod zurück unter Bildung von NH_4J. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **11**. 157—62. 8/6. den Haag.) MUHLERT.

F. Baucher, *Eine Verfälschung von Scammonium mit Bleiglanz und Stärke.* Eine Probe Scammonium in Stücken hatte einen Ätherextrakt von 41,3% gegen sonst 75—80, einen Aschengehalt von 16,6% gegen sonst 3 bis höchstens 8%. Sie erwies sich als mit Stärke und natürlichem Schwefelblei, Bleiglanz, verfälscht. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 186—87. 15/6.) WOY.

N. Kromer, *Über Lipogenin.* Unter diesem Namen werden von der Firma Gebr. KRESTOWNIKOW in Kasan 2 Präparate, *Lipogenin solidum* und *Lipogenin liquidum*, in den Handel gebracht. L. solidum ist eine porcellanartige, feste, geruchlose M. von deutlich krystallinischem Gefüge, E. 27,5°, F. 28°, D^{100}. 0,8397, l. in 0,82 Teilen 95%ig. A. von 20°. L. liquidum ist eine farblose, ölige, neutrale, geruchlose Fl., E. 16°, F. 17,5°, D^{100}. 0,846, l. in 0,62 Teilen 95%ig. A. von 20°. Beide Präparate hinterlassen auf Papier einen Fettfleck, sind unl. in W. und Glycerin, l. in Chlf., A., Ä. und fetten Ölen, destillieren im Vakuum unzers., unter n. Druck mit teilweiser Zers. und werden beim Stehen an der Luft nicht ranzig. Jodoform und P lösen sich nur in minimalen Mengen, wobei ersteres beim Erwärmen zers. wird, Jod ist in L. liquidum bereits in der Kälte ll., in L. solidum dagegen auch in der Wärme nur wl., Bors. ist in beiden unl., metallisches Na ruft geringe H-Entw. hervor. Mit konz. H_2SO_4 überschichtet, giebt L. liquidum sofort eine braune, L. solidum erst beim Erwärmen eine orangefarbene Zone; die braune Färbung tritt bei beiden Präparaten sofort ein, wenn die H_2SO_4 etwas konz. HNO_3 enthält. Alkal. Permanganatlsg. wird durch L. solidum sehr langsam, durch L. liquidum rasch ent-

färbt, Kalilauge und NH_3 sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einw. (Fortsetzung folgt.) (Z. Österr. Apoth.-V. **37**. 517—19. 1/8. Kasan. Pharm. Lab. d. Veterinär-Instituts.) DÜSTERBEHN.

Chemische Fabrik F. Hoffmann, La Roche & Cie, *Über Asterol.* Veranlafst durch die Publikation von M. VERTUN (Berl. klin. Wchschr. **39**. 432), nach der dieser Autor im Asterol anstatt 15% im Mittel nur 10,41, im Maximum 12,2% HgO gefunden haben will, so dafs nur eine 7‰ig. Asterollsg. einer 1‰ig. Sublimatlsg. in bezug auf desinfizierende Wirkung entsprechen würde, veröffentlichen Vff. folgende genaue Bestimmungsmethode. Eine Lsg. von etwa 3 g Asterol in 300 ccm h. W. wird mit etwas HCl oder NH_4Cl und dann mit dem gleichen Volum frischen Schwefelammons versetzt und die Fl. eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Man filtriert h. durch ein vorher bei 100° getrocknetes, gewogenes Filter, wäscht den Nd. zuerst mit stark verd. H_2S-Wasser, dann dreimal mit 10%ig. HCl, die zur Hälfte mit H_2S-Wasser verd. ist, hierauf noch sechs- bis achtmal mit dest. W. aus u. schliefslich zweimal mit A. nach. Man trocknet 2 Stunden bei 100° und wägt. Die Bestimmungen ergaben etwa 15,5% HgO. Die Angaben von VERTUN, dafs die Asterollsg. die Metalle angreife und Eiweifs fälle, wird von den Vff. durch direkte Verss. widerlegt. (Pharm. Ztg. **44**. 557—58. 9/8. Basel.) DÜSTERBEHN.

Ernst Bloch, *Über das Caseon, ein neues Eiweifspräparat.* Den Mängeln hinsichtlich des Geschmackes, der Ausnutzbarkeit, des Preises u. dgl. soll ein neues Präparat *Siebold's Milcheiweifs* (Caseon) abhelfen. Dasselbe stellt ein griesliches Pulver von schwach gelblicher Farbe dar, ist geschmacklos und geruchlos, quillt in k. und w. W. zu einer gallertartigen M. auf, l. sich in h. W. fast vollständig. Diese Lsg. zeigt eine durchsichtige, opaleszierende Trübung. Das Präparat soll entweder zur gewöhnlichen Kost hinzugefügt oder als solches genossen werden. Nach den Verss. des Vf.'s, welche noch ausführlich an anderer Stelle mitgeteilt werden sollen, war die Ausnutzung des Präparates eine vortreffliche, so dafs dasselbe als Ersatz für das Eiweifs anderer Nahrungsmittel gelten kann. Die Verwendbarkeit des Caseons sowohl zur Ernährung von Kranken, als auch hauptsächlich als Eiweifsersatzmittel für die ärmeren Bevölkerungsklassen dürfte nach Vf. deshalb kaum in Frage gestellt sein, vorausgesetzt, dafs auch der Preis ein billiger wird. (Fortschr. Medic. **17**. 461—63. Städt. Krankenhaus. Moabit.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Casimir Rogóyski, *Beiträge zur Frage der Konservierung und des relativen Wertes des Stalldüngerstickstoffes.* Die Ergebnisse seiner umfassenden Unterss. giebt Vf. in folgenden Sätzen:

1. Die als Konservierungsmittel benutzte Fl., aus Kieselfluorwasserstoff- und Schwefels. bestehend, hat im Stalldünger den Verlust an Stickstoff bedeutend verringert, sie hat sich daher als gutes Konservierungsmittel erwiesen.

2. Die Menge des durch dieses Säuregemenge konservierten Stickstoffes, bestimmt durch Vergleich des Verlustes des konservierten Stalldüngers an Stickstoff mit dem Verluste beim Lagern ohne Konservierungsmittel, erwies sich gröfser als jene Menge, welche von den SS. in Form von Ammoniak gebunden werden konnte. Es ist daher die günstige Wirkung des konservierenden Säurepräparates in einer Hemmung der im Stalldünger vorgehenden Gärungsprozesse, welche mit einem Verluste von Stickstoff verknüpft sind, zu suchen.

3. Diese SS., in gröfserer Menge verwendet, haben im Stalldünger während seiner Lagerung auch die Verluste an organischer Substanz vermindert. Die für die

Thätigkeit der Zers. hervorrufenden Mikroorganismen ungünstige Wirkung wird aller Wahrscheinlichkeit nach der Kieselfluorwasserstoffs. zukommen.

4. Der Ätzkalk hatte sich als vorteilhaftes Konservierungsmittel erwiesen. Seine Wirkung war aber in hohem Maſse von dem Besonnungsgrade des Stalldüngers während der Aufbewahrung abhängig. In dem weniger insolierten Stalldünger hat der Ätzkalk fast allen Verlusten an Stickstoff vorgebeugt, in mehr insoliertem hat er auch eine beträchtliche Menge Stickstoff konserviert, jedoch viel weniger als im ersten Falle.

5. Das Bedecken des mit Ätzkalk konservierten Stalldüngers mit Erde oder Durchmischen der Erde mit demselben hat keine spezielle Wirkung auf die Stickstoffverluste gehabt. Es hat dagegen das Bedecken des Stalldüngers mit Erde die Verluste an organischer Substanz herabgedrückt.

6. Die Erde allein als Konservierungsmittel benutzt, hat den Stickstoffverlust in einem gewissen, doch geringen Maſse vermindert. Diese günstige Wirkung war gröſser in dem Falle, wo der Stalldünger mit Erde bedeckt war, wie in dem Falle, wo sie im Gemenge angewendet wurde.

7. Sowohl in dem mit S. als auch mit Ätzkalk konservierten Stalldünger lieſs sich nach beendeter Lagerung ein bedeutender Zuwachs an unl., nach der Methode von Stutzer als Eiweiſs bestimmten Stickstoffverbb. nachweisen.

8. Das Durchmischen von Stalldünger mit Erde hatte diesen Zuwachs an dem analytisch zu bestimmenden Eiweiſs bedeutend vergröſsert. Am gröſsten war der Zuwachs, wenn der Stalldünger nur mit Erde gemischt wurde ohne Kalk u. anderweitige Zusätze.

9. Die zur Kontrolle der analytischen Ergebnisse der angestellten Vegetationsverss. (mit weiſsem Senf als Versuchspflanze) haben die obigen Behauptungen vollständig bestätigt, soweit es die Bilanz des Gesamtstickstoffes anbetrifft.

10. Der analytisch gefundene Zuwachs an Eiweiſs (unl. Stickstoff) wurde durch die Vegetationsverss. nur in dem einen Falle bestätigt, wo man als Düngung den Stalldünger nur mit Erde vermischt angewendet hat.

11. Die auf alle anderen Arten konservierten Stalldüngerproben haben auf das Wachstum der Pflanzen eine solche Wirkung ausgeübt, daſs man auf kein Zurückgehen des assimilierbaren in unassimilierbaren Stickstoff im Stalldünger während seiner Lagerung schlieſsen konnte.

12. Dieser Widerspruch zwischen den analytischen Ergebnissen und den Resultaten der Vegetationsverss. läſst sich nur dadurch erklären, daſs bei der Bestimmung des Eiweiſsstickstoffes nach Stutzer zum Teil auch gewisse von der Pflanze assimilierbare Stickstoffverbb. ungel. bleiben.

13. Da als Stalldünger ein künstliches Gemisch (51,5 °/₀ Kot- u. Strohstickstoff und 48,5 °/₀ Harnstickstoff) verwendet wurde, so konnte man den Harnstickstoff nach der Lagerung berechnen in der Voraussetzung, daſs nur er während der Lagerung Veränderungen erleidet. Das Verhältnis dieser berechneten Harnstickstoffmenge zu dem in der Pflanze gefundenen Stickstoff erwies sich als fast völlig konstant (100 : 45), und zwar unabhängig davon, mit welchem Mittel der Stalldünger konserviert wurde.

14. Diese Regelmäſsigkeit erlaubt zu behaupten, daſs, unabhängig von der Konservierungsart, die ursprünglich im Stalldünger vorhandene Menge des schwer assimilierbaren Kot- und Strohstickstoffes während 56-tägiger Lagerung unverändert geblieben ist.

15. Als wirksam für die Pflanze erwies sich nur der Harnstickstoff. Die günstige Wirkung der benutzten Konservierungsmittel war also nur die, daſs sie den Verlusten an Harnstickstoff in gröſserem oder geringerem Maſse entgegenwirkten.

16. Als einzige Ausnahme von dieser Behauptung ist der nur mit Erde gemischte

Stalldünger zu nennen, in welchem nicht nur Verluste an Stickstoff stattgefunden haben, sondern auch ein Teil des Harnstickstoffes in schwer assimilierbare Verbb. übergegangen ist.

17. Es zeigte sich ferner, dafs, je gröfser der Ertrag an oberirdischen Teilen war, desto geringer das Verhältnis des Stickstoffes der Wurzeln zu jenen der oberirdischen Teile war.

18. Zwischen dem Prozentgehalte an Stickstoff in der Trockenm. (105° C.) der oberirdischen Teile und der Menge des die Pflanze düngenden assimilierbaren Stickstoffes liefs sich eine deutliche Abhängigkeit feststellen.

19. Dieselbe Regelmäfsigkeit konnte man auch bei dem Stickstoffgehalte in den Wurzeln beobachten.

20. Die während der Verss. verbrauchte Wassermenge stand zum Ertrage in dem Verhältnis, dafs, je gröfser der letztere war, um so weniger W. 1 g der produzierten Mafse (auf Trockensubstanz berechnet) verbrauchte. Daraus folgt, dafs, je günstiger alle Produktionsverfahren sind, die erforderliche Wassermenge zur Produktion von gleichen Teilen der Trockensubstanz in der Ernte um so geringer ist. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. 2. 391—449.) Haefcke.

G. **Fassbender** und **A. Y. Grevillius**, *Über die Einwirkung von Essigsäuredämpfen und verdünnten Essigsäurelösungen auf Pflanzen.* Gelegentlich der Entscheidung darüber, in wieweit die aus einer zu errichtenden Bleiweifsfabrik entweichenden Essigsäuredämpfe auf die Vegetation der Umgebung schädlich wirken können, stellten Vff. in grofser Anzahl Versuche an über die Einwirkung auf die oberirdischen Pflanzenorgane und desgleichen über die Einwirkung sehr verdünnter Essigsäurelsgg. sowohl auf die Pflanzen selbst, als auch auf die Samen und die Keimungsprozesse. Die Ergebnisse der Unterss. stellen Vff. in folgenden Sätzen zusammen:

1. In essigsäurehaltiger Luft wurden junge Pflanzen von Bohnen, Erbsen und Hafer mehr oder weniger geschädigt, bezw. getötet. Haferpflänzchen gingen schon nach einmal 4stündigem Verweilen in einer Atmosphäre von 0,3—0,4 $^0/_0$ Säuregehalt zu Grunde. Erbsen waren widerstandsfähiger, noch mehr Bohnenpflanzen. Letztere zeigten selbst nach wiederholter Einwirkung von 0,5 $^0/_0$igen Essigsäuredämpfen nur lokale ausheilbare Beschädigungen.

2. Die Beschädigung zeigte sich bei den Pflanzen besonders an den Stellen, wo Thaubildung stattgefunden hatte, und vollzog sich durch Plasmolyse der betroffenen Zellen.

3. Durch Begiefsen der oberirdischen Pflanzenteile mit verd. Essigsäurelsgg. wurden dieselben Krankheitserscheinungen hervorgerufen, wie durch Einwirkung von Essigsäuredämpfen. Erbsenpflanzen gingen schon durch öfteres Begiefsen mit 0,05 $^0/_0$iger Essigs. zu Grunde, während Bohnenpflanzen 0,5 $^0/_0$ige S. erforderten. Auch hier zeigten sich die Beschädigungen vorwiegend an den Stellen, wo Tropfen der sauren Flüssigkeit haften blieben.

4. Auf die Keimungsenergie wirkten Essigsäurelsgg. von 0,001—0,01 $^0/_0$ Säuregehalt bei Samen von Bohne und Erbse, weniger von Lein, befördernd. Bei Roggen war keine Beschleunigung des Keimprozesses zu bemerken. Stärkere Lsgg. bewirkten eine Verzögerung des Keimungsprozesses, die sich an Leinsamen schon bei 0,1 $^0/_0$, an Erbsen, Bohnen und Roggen erst bei 0,2 $^0/_0$ Essigsäure entschieden bemerkbar machte.

5. Die Keimkraft wurde bei Lein schon durch eine 0,05 $^0/_0$ige Lsg. beeinträchtigt; bei Erbse und Roggen wurde ein Sinken der Prozentzahl der keimenden Samen erst bei 0,2 $^0/_0$iger Lsg. bemerkbar, während auch hierin noch fast alle Bohnensamen keimten. In 0,5 $^0/_0$iger Lsg. gelangte bei allen untersuchten Arten kein Same mehr zur Keimung.

6. Die Wachstumsenergie der Keimlinge wurde, wie die Keimungsenergie der Samen, durch die schwächeren Lsgg., bis 0,01 °/₀ aufwärts, bei Erbse und Bohne befördert. Bei Lein und Roggen konnte eine Beschleunigung des Wachstums durch dieselben nicht festgestellt werden.

Von einer in den verschiedenen Versuchsreihen bedeutend schwankenden Grenze an sinkt bei zunehmendem Säuregehalt des Keimbettes die Wachstumsenergie des Keimlings, indem sowohl das Wurzelsystem, als der Sprofs im Wachstum gehemmt werden. Wenn der Säuregehalt 0,2 °/₀ betrug, wurde bei allen Keimpflanzen eine entschiedene Abnahme des Wachstums bemerkt.

7. Am wenigsten widerstandsfähig gegen die Einwirkung der S. zeigten sich die Wurzelspitzen der Keimpflanzen. Oft werden sie schneckenförmig oder spiralig eingerollt; bei Phaseolus und Linum gehen die Wurzeln in stärkeren Lsgg. häufig frühzeitig zu Grunde, während das hypokotyle Glied normal oder annähernd normal entwickelt wird. (Landw. Ver.-Stat. **52.** 195—208.) HAEFCKE.

Wilfarth, *Die Nährstoffaufnahme der Zuckerrübe und die Bestimmung der assimilierbaren Nährstoffe im Ackerboden.* Die Rübe verlangt N, darf aber nicht zuviel davon bekommen. Bei Verss., welche mit Kalknitrat, einem Gemisch von Kalk-Kali-Natron-Nitrat, Ammoniakstickstoff und Blutmehl zu Rüben, Kartoffeln, Senf, Tabak und Gerste angestellt wurden, ergab sich, dafs alle Pflanzen in Nitraten normal wuchsen. Bezüglich der anderen Stickstoffverbb. zeigte sich jedoch, dafs, während die anderen Pflanzen, namentlich Kartoffel und Tabak den Ammoniakstickstoff wie auch den Blutmehlstickstoff normal verwerteten, die Rüben diese Verbb. wesentlich schlechter ausnutzten. — Bei seinen Verss., festzustellen in welcher Form der N in den verschiedenartig ernährten Rüben vorhanden ist, wandte Vf. zur Bestimmung der Amide in der Rübe folgende empirische Methode an: Der Rübenbrei wurde, um die Amide zu zersetzen, mit Salzs. gekocht, und das abgespaltene Ammoniak mit MgO abdestiliert. Die so gefundene Ammoniakmenge soll einen Mafsstab bilden für den schädlichen Nichtzucker (Amide, Pektinstoffe etc.) oder richtiger für den Grad der Unreife der Rüben. — Bezüglich der Wirkung der Salpeters. auf die Aufnahme der Basen stellte Vf. fest, dafs bei Düngung mit salpeters. Kalk der Kalk von der Rübe ausgeschieden wird, bei Düngung mit Kaliumnitrat aber das Kali in der Pflanze aufgespeichert wird. — STOKLASA hat behauptet, dafs bei Mangel an P_2O_5 die Blätter der Rübe gelb werden. Vf. bestreitet das. Bei Mangel an N werden die Blätter gelb; bei Mangel an K_2O bekommen sie eigentümliche Zeichnungen, braune und weifse Flecke; bei Mangel an P_2O_5 bleiben die Blätter zurück, werden dunkelgrün, entwickeln sich spärlich und kriegen schliefslich schwarzen Rand und schwarze Flecke. — Hat bei Topfkulturen die Rübe Mangel an Kali, so enthält sie auf 1000 Tle. Zucker 4 Tle. K_2O; wird sie normal ernährt, so enthält sie auf 1000 Tle. Zucker 6, 7, 8 Tle. K_2O; erhält die Rübe sechsmal soviel K_2O, als sie nötig hat, so enthält sie auf 1000 Tle. Zucker 37 Tle. K_2O. Zunächst wird alles K_2O in den Blättern abgelagert, bei weiterer Zufuhr alsdann auch in der Rübe selbst. — Bei seinen Verss. über den Einflufs der Nematoden auf die Kaliaufnahme und den Kaligehalt der Rübe stellte Vf. fest, dafs die Rüben da mehr geschädigt wurden, wo K_2O fehlte, als da, wo wenig K_2O gegeben wurde. — Für die Entscheidung der Frage: wieviel Nährstoffe kann die Rübe aus einem zu untersuchenden Boden aufnehmen? wurde die Rübe der Nematoden wegen selbst nicht verwendet, sondern zwei ihr ähnliche Pflanzen, die aufserordentlich schwach Wurzel bildende Mohrrübe und die sehr stark Wurzel bildende Sellerie. Die Durchwurzelung ist von nicht so grofser Bedeutung, wie man meist annimmt. Will man in einem Boden die assimilierbaren Stoffe bestimmen, so baut man in demselben Pflanzen wie Mohrrübe, Sellerie, Zuckerrübe etc. an, analysiert dann die Pflanzen und kann dann aus der Menge, die sich von diesen Stoffen

in der Pflanze findet, einen Rückschlufs machen auf die assimilierbaren Nährstoffe im Boden. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1899**. 645—52.) HAEFCKE.

Hollrung, *Der gegenwärtige Stand der Nematodenfrage.* Die Rübennematode ist nicht ein spezielles Produkt der Provinz Sachsen, sondern war von Hause aus in ganz Deutschland verbreitet. Das Anwachsen derselben ist zu einer Kalamität nur insbesondere durch den forcierten Anbau der Zuckerrübe und sonstiger Früchte, welche die Rübennematode annehmen, das sind namentlich Kohlgewächse, Hafer, zu dieser Höhe gelangt. Die Verschleppung durch die Fabriken kann als ausgeschlossen betrachtet werden, da die Fabriken genügende Mittel besitzen, ihre Rückstände von Nematoden zu befreien. Die Bekämpfung auf dem Felde durch direkte Mittel ist gegenwärtig nicht empfehlenswert, da dieselben teils zu umständlich, teils zu teuer sind. Dahingegen ist die Hoffnung vorhanden, dafs bei Anwendung der sogenannten indirekten Mittel, d. h. also mit Hilfe nicht zu tiefer Bearbeitung, schon bei passender Auswahl der Vorfrüchte, bei einer zeitigen Bestellung und naturgemäfs auch bei einer guten Düngung der Zuckerrübe eine Verringerung der Rübenmüdigkeit im Laufe der Jahre erzielt werden wird. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1899**. 652—58.) HAEFCKE.

Analytische Chemie.

M. Tarugi, *Calciumcarbid als Reduktionsmittel in der Analyse auf trockenem Wege* (vgl. WARREN, Chem. News **75**. 2; C. **97**. I. 221). Zwischen CuO u. trockenem Calciumcarbid tritt erst bei 432° Rk. ein, die erst bei 1408° vollständig ist; für jedes Gramm CuO sind 5 g Carbid erforderlich. Dabei entstehen Kalk-Kupferlegierungen wechselnder Zus., die zum Teil schon durch W., gänzlich durch verd. HCl zersetzt werden; eine Kalk-Kupferlegierung mit 1,27—1,5% Kalk erwies sich völlig luftbeständig. Dieselben Resultate, wie mit CuO, erhielt Vf. mit den verschiedensten Kupfersalzen, wie $CuCl_2$, $CuSO_4$, $CuCO_3$ etc. Bleisalze und CaC_2 bilden schon bei 400° Blei-Kalklegierungen; beim Erhitzen von Bleichromat mit CaC_2 entsteht neben der Blei-Kalklegierung freies Chrom, das leicht rein zu gewinnen ist, eine Thatsache, vielleicht nicht ohne Interesse für die Technik. Au-, Ag-, Pt-, Sn-, Bi-, Sb-, Cd-, Zn-, Ni- und Co-Salze liefern unter denselben Bedingungen durch W. zersetzliche Kalklegierungen des betreffenden Metalles, während Salze des Hg und As dabei die freien Metalle Hg und As ergeben. — CaC_2 dürfte danach berufen sein, als Reduktionsmittel in der Analyse auf trockenem Wege eine Rolle zu spielen. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 509—12. 3/8. [24/6.] Pharmazeut.-chem. Inst. Pisa.) ROTH.

K. Ulsch, *Die Bestimmung einiger anorganischer und organischer Säuren aus dem Volum des durch Metall vertretbaren Wasserstoffs.* Durch seine gasvolumetrischen Bestimmung der Salpeters. durch Wasserstoffdefizit (Z. anal. Ch. **30**. 175; C. **91**. I. 806 und Z. anal. Ch. **31**. 392; C. **92**. II. 700) ist Vf. dazu gekommen, das Prinzip auch auf die Bestimmung andrer SS. auszudehnen. Zu den Verss. diente platiniertes Eisen, Ferrum pulv. und eine Platinchloridlsg. mit 5 g Platin in 100 ccm. Durch Vorverss. wurde festgestellt, dafs die Wasserstoffentw. nach wenigen Minuten scharf erkennbar still steht und als abgeschlossen betrachtet werden kann, dann aber zuerst langsam, später etwas schneller ihren Fortgang nimmt, so dafs nach 18 Stdn. schliefslich der stündliche Zuwachs etwa 0,7 ccm beträgt. Die freiwerdende Gasmenge ist von der Gröfse des Platinzusatzes unabhängig, ebenso von der Eisenmenge. Auch die Säurekonzentration kann innerhalb weiter Grenzen (normal bis $^1/_{10}$ n.) variieren. Bei erheblicher Verdünnung dagegen ($^1/_{25}$—$^1/_{100}$ n.) wird zu wenig Gas erhalten. Bei zu starker Verdünnung ist die Säurekonzentration durch Zusatz eines

bestimmten Vol. stärkerer titrierter S. zu erhöhen. Es wird niemals das volle, zu erwartende Wasserstoffvol. erhalten, was wohl hauptsächlich durch die Löslichkeit des H in der Zersetzungsfl. und durch den Sauerstoffgehalt dieser zu erklären ist. Aus 20 ccm $^1/_{10}$ n.-SO_4 wurden statt 22,34 ccm H im Mittel nur 22,05 ccm erhalten, welches Vol. bei den Verss. als das Normalvol. zu Grunde zu legen ist.

Von anorganischen SS. liefsen sich Schwefels., HCl, Phosphors. recht genau mit der gasvolumetrischen Methode bestimmen, sie ist namentlich zur Einstellung von Normallsgg. verwendbar. Von den geprüften organischen SS. entwickelten Oxals., Essigs., Bernsteins. ein nur um ein Geringes zu kleines Gasvol., 21,96 cm und 22,00 ccm statt 22,05 aus 20 ccm $^1/_{10}$ n.-Lsg., Milchs. dagegen gab schon erheblich zu wenig. Bei Weins. und Citronens. verlangsamte sich die anfangs lebhafte Gasentw. derartig, dafs das Ende der Rk. kaum abgewartet werden konnte. Das Gasvol. fiel aber höher aus, als nach dem Carboxyl-Wasserstoffgehalte zu erwarten war, so dafs anscheinend auch die Hydroxylgruppen durch Fe ersetzt werden. (Chem.-Ztg. **23**. 624—25. 2/8. Chem. Lab. der k. Akad. Weihenstephan.) WOY.

K. Ulsch, *Über die Einwirkung von Weinsäure und Citronensäure auf metallisches Eisen.* In Fortführung seiner Arbeit (s. vorst. Referat) weist Vf. jetzt nach, dafs bei Weins. und Citronens. thatsächlich bei genügender Dauer der Einw. alle H-Atome durch Eisen ersetzt werden, wie sich aus dem schliefslichen Gasvolum ergiebt. Die Rk. geht jedoch zuletzt so langsam vor sich, dafs sie sich zu einer gasvolumetrischen Bestimmung der beiden SS. nicht eignet. (Chem.-Ztg. **23**. 658. 12/8. Chem. Lab. d. k. Akad. Weihenstephan.) WOY.

M. Claudius, *Über die Anwendung einiger gewöhnlicher Pflanzenfarbstoffe in der mikroskopischen Färbungstechnik.* Vf. verwendet namentlich mit Spiritus extrahierte Blumenfarbstoffe (Georginen) oder Fruchtfarben (Brombeer- oder Hollunderrot, Maulbeeren, Kirschen, schwarze Johannisbeeren, Heidelbeeren) als Kernfarben. Die Färbung ist in saurer Lsg. auszuführen. Die alkoh. Auszüge werden eingedickt, in W. aufgenommen und mit wenigen Tropfen Carbols. haltbar gemacht. Den Schnitt färbt man einige Minuten, wäscht ihn mit absol. A. aus, hellt ihn mit Nelkenöl auf, entfernt dieses durch Xylol und schliefst das Präparat in Canadabalsam ein. Ein Pikrinsäure-Pflanzenfarbstoffgemenge eignet sich zur Doppelfärbung; namentlich empfiehlt sich hierfür Pikrinsäurehollunderbeerrot. Man kann diese Kernfarbe zusammen mit Methylviolett verwenden, insbesondere für gewisse anaërobe Bakterien. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **5**. 579—82. 15/8. [2/6.] Kopenhagen.) PROSK.

Giuseppe Siringo, *Über die Bestimmung der Salzsäure im Mageninhalt.* Vf. empfiehlt, da nach seinen Erfahrungen das Reaktiv von GÜNZBURG — alkoh. Lsg. von Phloroglucin und Vanillin — zum Nachweis von HCl im Mageninhalt nicht genügt, Hydroxylaminsalze zu diesem Zwecke zu benutzen. Diese reagieren mit HCl (aber nicht mit den schwachen organischen Säuren oder den sauren Salzen, wie Na_2HPO_4) quantitativ in folgender Weise:

$$Na_2N_2O_2 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + 2NO.$$

Aus dem entwickelten Volum des NO berechnet man dann unter Berücksichtigung der nötigen Korrektionen (bei genaueren Bestimmungen beachtet man auch die Löslichkeit von NO in W.) den Gehalt an HCl. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 476 bis 479. 3/8. [9/6.].) ROTH.

M. Maercker, *Über das Ergebnis der im Auftrage des „Verbandes der Versuchsstationen im Deutschen Reiche" behufs Feststellung des Analysenspielraums der Methode zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure ausgeführten Untersuchung.* Es wurden auf den verschiedenen Versuchsstationen im ganzen 368 Proben

in 972 Bestimmungen untersucht. Bei 92,1% aller ausgeführten Unterss. betrug die Abweichung der höchsten von der niedrigsten Bestimmung nicht mehr als 0,5%, d. h. wahrscheinlich vom wirklichen Gehalt nicht mehr als ± 0,25%. Man will deshalb die Fehlergrenze der Citronensäuremethode voraussichtlich gegenüber der Citratmethode wesentlich herabsetzen. Innerhalb welcher Grenzen dies erfolgen soll, bleibt der Beschlufsfassung der Hauptversammlung des Verbandes der Versuchsstationen vorbehalten. (Landw. Ver.-Stat. **52.** 119—36. Halle. Landw. Vers.-Stat.) HAEFCKE.

E. Přiwoznik, *Über die Scheidung von platinhaltigem Golde.* Die Münzämter nehmen mit Platin verschmolzenes oder verlötetes Bruchgold nicht an, weil durch die übliche Affination mit Schwefels. eine Trennung des Goldes vom Platin nicht erfolgt (vergl. Österr. Z. Berg-Hütt. **43.** 272; C. **95.** II. 256). Im k. k. Generalprobieramt wird die Trennung des Platins vom Golde wie folgt erreicht: Man digeriert erst mit Salpeters., D. 1,199, wobei nur eine unwesentliche Menge Platin als $Ag_2Pt(NO_2)_4$ in Lsg. geht. Dann behandelt man mit Königsw. nach PRAT, das auf 100 ccm konz. HCl 43 ccm konz. HNO_3 und 143 ccm W. enthält, wobei sich Gold ziemlich leicht löst, Platin aber nicht merklich. Ist Grüngold oder Gold von gemischter Karatierung zu verarbeiten, so wird die Goldauflösung allmählich durch B. eines AgCl-Überzuges verlangsamt. Man giefst alsdann die Goldlsg. ab und löst das AgCl durch NH_3, worauf die Behandlung mit Königsw. fortgesetzt wird. Die Goldlsg. wird schliefslich bis zum Vertreiben der Salpeters. mit HCl erwärmt, verd., mit Chlorammonium versetzt und vom Platinsalmiak abfiltriert. Ist das Scheidegut eine Legierung von Gold, Platin und Silber, so wird es erst mit der dreifachen Menge Zink verschmolzen, dieses dann durch Schwefels. ausgelöst, der Rückstand weiter, wie oben, behandelt. (Österr. Z. Berg-Hütt. **47.** 356—58. 22/7. K. k. Generalprobieramt.) WOY.

P. Soltsien, *Die Becchi'sche Reaktion zur Prüfung auf Baumwollensamenöl.* Die Anwesenheit von Schwefel in Baumwollensamenöl ist bisher zweifelhaft gewesen. Durch den Vf. aus Samen selbst mit PAe. extrahierte Öle erwiesen sich als schwefelhaltig, durch k. Pressen gewonnene dagegen gaben nur eine zweifelhafte Schwefelrk. Ähnlich wie bei Rübölen hängt somit der Schwefelgehalt des Cottonöls von der Art der Gewinnung ab. Die BECCHI'sche Rk. beruht nicht nur auf Silberreduktion, sondern auch auf B. von Schwefelsilber, bei manchen Baumwollsamenölen anscheinend sogar ausschliefslich auf letzterer. Bekanntlich wird die BECCHI'sche Rk. durch Zusatz von Rüböl verstärkt. Das hierzu zu verwendende Rüböl entschwefelt Vf. durch Erhitzen auf 150°, wonach es mit BECCHI's Reagens allein nicht mehr reagiert. Da das auf 200° erhitzte Cottonöl die BECCHI'sche Rk. auch nicht mehr giebt, scheint durch die Erhitzung in gleicher Weise eine Entschwefelung einzutreten. (Z. öffent. Ch. **5.** 306—8. 30/7. [27/6.] Erfurt.) WOY.

Wilh. Lenz, *Über die Beurteilung von Cognak auf Grund der chemischen Analyse.* Vf. bespricht in einem Referate auf der Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker das Material zur Cognakbereitung, den Einflufs, den Fafs, Lagerung u. Länge derselben auf die Güte des Prod. ausüben, u. den jetzigen Zustand der Cognakproduktion. In der sich anschliefsenden Diskussion wird konstatiert, dafs die chemische Analyse zur Zeit für die Beurteilung der Reinheit und Güte eines Cognaks nur wenig Brauchbares liefern könne, insbesondere die Furfurolrk. für die Entscheidung, ob ein Cognak reines Weindestillat sei oder nicht, nicht mafsgebend sein könne. (Z. öffent. Ch. **5.** 258—68. 15/7. [2/6.].) WOY.

J. Hockauf, *Zur Mehluntersuchung.* Vf. giebt eine Übersicht über die neueren Arbeiten zur Mehlunters. u. bespricht namentlich die Arbeit von COLLIN (J. Pharm.

Chim. [6] 7. 97. 150. 200). Zur Bestimmung der Feinheit des Mehls giebt Vf. der Methode von A. v. VOGL, Behandlung mit Methylenblau, den Vorzug. Zum Nachweis von Reismehl empfiehlt er die Methoden von ARPIN u. LUCAS. Die Benutzung einer quantitativen Kleberbestimmung zur Ermittelung eines Roggenmehlzusatzes zu Weizenmehl bleibt sehr unsicher, wie schon WITTMACK auf die Veränderung der Auswaschbarkeit des Weizenklebers bei Ggw. von Roggen hingewiesen hat. Ebenso stellt BALLAND (J. Pharm. Chim. [6] **9.** 239 und 286) fest, dafs bei einem Gemenge von Roggen- und Weizenmehl der Kleber nicht im Verhältnisse des beigefügten Roggenmehls, sondern in höherem Grade abnimmt.

VAUDIN berichtet (J. Pharm. Chim. [6] **9.** 431) einen gerichtlichen Fall, wo ein Sachverständiger Stärke von *Taumellolch* mit Reisstärke verwechselt hat. Für Taumellolch ist sein steter Begleiter, ein zwischen der hyalinen Schicht und den Aleuronzellen wachsender Pilz, charakteristisch, was schon von v. VOGL bemerkt worden ist. (Österr. Chemiker-Ztg. **2.** 409—12. 1/8.) WOY.

Pouret, *Kryoskopie der Butter und der Margarine.* Vf. hat Unterss. darüber angestellt, ob auf kryoskopischem Wege Verfälschungen der Butter mit Margarine erkennbar sind. Zu diesem Zwecke wurde von einer gröfseren Anzahl reiner Butterproben auf kryoskopischem Wege das Molekulargewicht festgestellt unter Verwendung von Bzl. als Lösungsmittel. Es ergab sich für Butter ein Molekulargewicht von ca. 640. Auf gleichem Wege wurde für Margarine ein Molekulargewicht von ca. 840 ermittelt. Ein Zusatz von 15% Margarine zur Butter würde also Erhöhung des Molekulargewichtes um ca. 30—35 hervorrufen. Diese Erhöhung ist gröfser, als alle vom Vf. erhaltenen Differenzen bei den einzelnen Buttersorten. — Das Vegetalin aus Kokosbutter hat ungefähr dasselbe Molekulargewicht wie Butter, u. würde sich ein Zusatz desselben zur Butter kryoskopisch nicht nachweisen lassen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21.** 738—40. 5/8. Sorbonne. Univ.-Lab.) HESSE.

Alex. Leys, *Nachweis von Formaldehyd in der Milch.* Die Konservierung der Milch mit geringen Mengen von Formaldehyd scheint nach Vf. in Paris öfter vorzukommen. Wenn solche Milch im Laboratorium eingeliefert wird, ist der gröfste Teil des Formaldehyds bereits verschwunden, und die meisten der angegebenen Rkk. lassen dann im Stich. Dies ist besonders mit dem SCHIFF'schen Reagens der Fall. Besser als dieses Reagens soll sich nach Vf. die von GAYON modifizierte SCHIFF'sche Lsg., welche im Liter 1 ccm einer gesättigten wss. Fuchsinlsg., 10 ccm Disulfit von 30° Bé. und 10 ccm konz. Salzs. enthält, bewähren. Von der zu untersuchenden Milch (100 ccm) werden 20 ccm abdestilliert und das Destillat mit obiger Lsg. behandelt. Die Rk. ist dann sehr empfindlich. Vf. wendet für die Dest. einen möglichst grofsen Kolben an, um ein klares Destillat zu erhalten. — Im weiteren Verlaufe seiner Verss. hat Vf. dann auch das Phloroglucinreagens von JORISSEN, welches direkt zur Milch hinzugesetzt werden kann, mit der Lsg. von GAYON verglichen. Ist die Milch rein, so wird sie mit Phloroglucin grünlichweifs, ist sie dagegen formolhaltig, so entsteht eine lachsrote Färbung, welche nach einigen Minuten verschwindet.

Vf. geht beim Nachweis des Formols folgendermafsen vor: Er wendet zunächst das Reagens von JORISSEN an. Ob die Milch gekocht und infolgedessen karamelhaltig ist, wird nach dem Verf. von ADAM durch Schütteln mit einem ammoniakal. Ä. und A.-Gemenge nachgewiesen. Dann wird die Milch destilliert u. das Destillat mittels des Reagenzes von GAYON, mit Phloroglucin und der Lsg. von DENIGÈS auf Formol geprüft. (J. Pharm. Chim. [6] **10.** 108—14. 1/8.) PROSKAUER.

A. Soldaini und **E. Bertè**, *Über das Calciumcitrat und seine Analysen.* (Gaz. chim. ital. **29.** I. 489—97. — C. **99.** II. 350.) ROTH.

Karl Dieterich, *Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden. Nr. X. Über Styrax.* Die meisten Werte der Litteratur über Styrax sind unter Zugrundelegung des Extraktes, d. h. des alkoh. Teiles der Rohdroge gewonnen und dann auf die Rohdroge umgerechnet. Vf. wendet sich hiergegen, da im allgemeinen alle aus dem Extrakt erhaltenen Zahlen keinesfalls mit denen aus dem Rohprodukt stimmen und für einen Schlufs auf dasselbe mafsgebend sein können. Brauchbar sind nur die Zahlen des Rohprod. selbst. Vf. bestimmt an der Rohdroge: a. den Verlust bei 100° durch Trocknen von 2 g Styrax bis zur Gewichtskonstanz; b. den in A. l. Teil durch Lösen von 10 g Styrax in 100 ccm 90%ig. A., Filtrieren durch ein gewogenes Filter, Auswaschen mit h. A., Eindampfen des Filtrates u. Trocknen des Extraktes, wie des Filters bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. Das beim Eindampfen von Harzlsgg. so lästige Überkriechen wird vermieden, wenn man die Schale nicht direkt auf das Wasser- oder Dampfbad aufsetzt, sondern in einer gröfseren Schale mit sd. W. schwimmen läfst; c. den in A. unl. Teil als Rückstand auf dem Filter, d. die Asche durch Veraschen von a.; e. die Säurezahl. 1 g Styrax wird kalt in 100 ccm 96%ig. A. gel. und mit alkoh. $^1/_2$n.-KOH und Phenolphtaleïn titriert; f. die Verseifungszahl. 1 g Styrax übergiefst man in einer 1 l-Flasche mit 20 ccm $^1/_2$n.-alkoh. KOH u. 50 ccm Bzn., läfst 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und titriert ohne Wasserzusatz mit $^1/_2$n.-Schwefels. zurück; g. die Esterzahl als Differenz von e. und f. Die Jodzahl ist wertlos.

Bei Unters. authentisch reiner Styraxproben hat Vf. folgende vorläufigen Grenzwerte festgestellt: Wassergehalt nicht über 30%, Asche nicht über 1%, in A. l. nicht unter 60%, in A. unl. nicht über 3%, Säurezahl 55—75, Esterzahl 35—75, Verseifungszahl 100—140. Es giebt ferner Daten von eigens verfälschten Proben, von Handelsproben, sowie von Styrax, der aus den echten Normalmustern gereinigt worden war. Die Handelssorten erscheinen mehr oder minder verändert und gefälscht. (Pharm. Centr.-H. **40**. 423—28. u. 439—43. 13/7. u. 20/7. Lab. der Chem. Fabrik Helfenberg A.-G. vorm. E. Dieterich.) Woy.

Karl Dieterich, *Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden. Nr. XI. Zur Analyse von Anime, Carannaharz, Dammar, Mastix, Ladanum, Sandarak, Tacamahaca und Turpethharz.* Vf. bestimmte an den genannten Harzen nach seiner Methode die Säure- und Verseifungszahl. Bei Dammar und Sandarak hat sich bei der Säurezahl die Rücktitration allein als praktisch erwiesen unter Anwendung von 1 g Harz, nicht wie sonst üblich war, von 3 g. 1 g des Harzes wird mit 20 ccm $^1/_2$n.-alkoh. KOH übergossen, 50 ccm Bzn. zugegeben und nach 24-stündigem Stehen ohne Wasserzusatz mit $^1/_2$n.-Schwefels. zurücktitriert. Vf. hat gefunden:

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
Anime ostindisch	29,69	29,77	59,46
	30,64	38,67	69,31
Anime westindisch	45,36	113,93	159,29
	47,20	102,39	149,59
Carannaharz	79,37	110,48	189,85
Dammar	20,30	0,0	—
Dammar mit 25% Kolophonium	58,80 u. 56,33	—	—
Dammar mit 50% Kolophonium	96,94 u. 97,68	—	—
Schwarzes Dammar	49,14 u. 53,35	—	—
Dammar von Canarium strictum	73,01 u. 74,41	—	—
Bombay-Mastix	137,60	—	—
	103,89	—	—
Levant. Mastix	65,28	—	—
Türkisches Mastix	90,56	—	—

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
Ladanum veritable (franz. Ware) . .	91,37	116,10	206,47
Desgleichen	98,05	102,06	200,11
Res. Ladani vera (deutsche Ware) . .	54,08	167,87	221,95
Desgleichen	54,01	166,18	220,19
Ladanum usu Candia	113,81	87,88	201,69
Ladanum in Broten (sehr unrein) . .	14,06	47,64	61,70
Mogador-Sandarak	160,06	—	—
	157,95	—	—
	143,91	—	—
Marokko-Sandarak	174,10	—	—
Austral. Sandarak	139,00	—	—
„ „ fein elekt.	129,87	—	—
„ „ secunda	144,61	—	—
„ „ ordinär	155,84	—	—
Kleinasiatischer Sandarak	179,0	—	—
Bourbon-Tacamahaca	38,10	68,22	106,32
	39,56	78,47	117,53
Westindisches Tacamahaca	28,40	68,43	96,83
	22,71	75,88	98,59
Ostindisches Tacamahaca	32,99	38,81	71,86
	21,41	32,67	54,08
	22,20	60,90	83,10
Turpethharz	20,73	139,98	160,71

Die Tacamahakharze waren sehr unrein, daher die Schwankungen. (Pharm. Central-H. **40**. 453—57. 27/7. Lab. der Chemischen Fabrik Helfenberg, A.-G., vorm. E. Dieterich.) Woy.

Karl Dieterich, *Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden. Nr. XII. Zur Analyse von Ammoniacum, Bdellium, Galbanum, Opoponax und Sagapen.* Zur Bestimmung der Säurezahl des Ammoniacums und des Galbanums kocht Vf. 1 g des möglichst fein zerriebenen Harzes mit 50 g W. und 100 ccm A. nacheinander je eine Viertelstunde am Rückflußkühler, ergänzt das Gewicht zu 150 g, filtriert, setzt zu 75 ccm Filtrat 10 ccm $^1/_2$ n.-alkoh. KOH, läßt genau 5 Minuten stehen und titriert mit $^1/_2$ n.-Schwefels. zurück. Die Säurezahl schwankt für Ammo-

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
Bdellium afrikanisch	12,79	70,00	82,79
	9,73	96,39	106,02
	19,21	90,66	109,87
Bdellium indisch	35,69	46,75	82,44
Burseraceen-Opoponax	23,84	83,01	105,85
	10,46	85,74	96,20
	24,03	125,01	149,04
Umbelliferen-Opoponax (flüssig Teheran Jovishir Drops)	32,43	105,46	137,89
	33,06	119,58	152,64
Umbelliferen-Opoponax fest Teheran Jovishir Dry	{ 35,00	114,07	149,07
	36,86	126,90	163,76
Umbelliferen-Opoponax alt	53,40	142,60	196,00
Sagapen	13,96	31,29	45,25
	14,81	39,37	54,18

niacum von 85—105, für Galbanum von 25—65. Die Verseifungszahl wird nach der kalten Verseifungsmethode bestimmt (s. o.), sie ist für ersteres Harz 145—162, für letzteres 116—136.

Bei den anderen oben genannten Harzen wird die Säurezahl dadurch bestimmt, dafs 1 g der Droge mit 30 ccm W. $^1/_4$ Stunde erwärmt, dann dieselbe Zeit mit 50 ccm starken A. gekocht, nach dem Erkalten mit $^1/_2$ n.-alkoh. KOH direkt titriert wird. Zur Verseifungszahl übergiefst man 1 g des Harzes mit 30 ccm W., läfst $^1/_2$ Stunde stehen, kocht dann dieselbe Zeit mit 25 ccm $^1/_2$ n.-alkoh. KOH u. titriert nach dem Erkalten und Verdünnen mit A. zurück. Nach diesem Verf. erhielt Vf. die Werte in vorstehender Tabelle. (Pharm. Centr.-H **40**. 467—71. 3/8. Lab. der Chem. Fabrik Helfenberg A.-G. vorm. E. DIETERICH.) WOY.

G. Denigès, *Klinische Bestimmung der Harnalbuminoide.* Vf. hat das Verf. zur Bestimmung des Caseïns in der Milch durch die von ihm angegebene Lsg. von Jodkaliumquecksilber und Kaliumcyanid bei Ggw. von Essigs. (cyanohydrargyrimetrisches Verf., Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 1116; C. **98**. I. 351) auf die Feststellung des Eiweifsgehaltes im Harn übertragen. Enthält der Harn höchstens 1,1 g Albumin im Liter, so setzt man in einem geaichten Kolben zu 150 ccm Harn 20 ccm der Jodkaliumquecksilberlsg. hinzu, dann 2 ccm Eg., füllt mit destilliertem W. auf die Marke 200 ccm auf und filtriert schnell. Das Filtrat wird mit 25 ccm Cyankaliumlsg. versetzt, welche ammoniakalisch gemacht und auf $^1/_{20}$ Normallsg. von Höllenstein eingestellt ist. Mit dem Filtrat verfährt man, wie Vf. bei der Caseïnbestimmung angegeben hatte. Die Darst. der Quecksilber- und Cyankaliumlsg. hat Vf. früher (l. c.) mitgeteilt. Enthält der Harn mehr als 1,1 g Eiweifs im Liter, so nimmt er entsprechend weniger Harn. Bei Ggw. von weniger als 0,2 g Eiweifs benutzt er sein sogen. diaphanometrisches Verf. (l. c.). Bei Ggw. von Globulinen soll man diese durch Sättigen mit Magnesiumsulfat beseitigen. Sind Alkaloide oder Peptone neben Albuminen vorhanden, so führt man die Bestimmungen vor u. nach mde Kochen des betr. Harns aus. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 97—102. 1/8.) PROSK.

Nicolas Georgiadès, *Bestimmung des Harzes aus Convolvulus althaeoides.* Vf. fand in der genannten Droge bis zu 7% Harz, welches eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Jalap- und Scammoniumharz besafs. Es bildet eine gelbgrünliche Substanz, welche durch konz. Schwefels., Salzs. oder Salpeters. in der Kälte nicht gefärbt, sondern nur zum Teil in W. l. gemacht wird. Die erwähnten SS. in verd. Zustande zers. das Harz zu einer blauen Fl. und einer anderen, nicht näher bestimmten Substanz. Vf. glaubt daher an die glykosidartige Natur des Harzes. Konz. Salpeters. färbt das Harz in der Wärme gelbrot, indem sie dasselbe teilweise l.; der Rückstand ist in A. l. und färbt diesen hellgelb. Ein Teil des Harzes (2,8%) ist in Ä. l. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 117—19. 1/8.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

Otto Müller, *Erfahrungen mit dem Linde'schen Gegenstromapparat und Versuche mit flüssiger Luft.* Vf. bespricht eingehend die Anordnung des LINDE'schen Gegenstromapp. zur Bereitung flüssiger Luft u. Abänderungen gegenüber den Fabriksvorschriften, die sich bei der Bedienung des App. notwendig oder praktisch erwiesen haben. Sodann werden die Mängel der jetzigen Konstruktion des App. ausführlich aufgezählt und schliefslich 13 Vorlesungsverss. mit flüssiger Luft skizziert. Als Aufbewahrungsgefäfs für flüssige Luft haben sich WEINHOLD'sche Flaschen mit Silberbelag am besten bewährt. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 731—36. u. 760—64. 1/8. u. 8/8. Lab. d. techn. Staatslehranstalten Chemnitz.) WOY.

Quintin Marino, *Verfahren zur Herstellung elektrolytischer Bäder.* Um die Abscheidung von Wasserstoff an der Kathode zu verhindern, verwendete der Vf. statt wss. Lsgg. solche in Glycerin, das wegen seines großen Lösungsvermögens und der guten Leitfähigkeit der Lsgg. hierzu wohl geeignet ist. (Elektrochem. Ztschr. 6. 97—99. 1/8.) Bodländer.

T. J. Baker und **T. J. Baker jun.**, *Notiz über die elektrolytische Abscheidung von Messing.* Eine Lsg. von Kaliumkupfercyanid wurde hergestellt durch Fällung einer Lsg. von 45 g Kupfervitriol mit Natriumcarbonat und Auflösung des Nd. in 2 l einer 3%igen Cyankaliumlsg. Bei 13° schied sich aus dieser Lsg. hauptsächlich Wasserstoff an der Kathode ab, bei 70° hauptsächlich Kupfer neben wenig Wasserstoff. Bei dem Vergleich der abgeschiedenen Mengen Kupfer und Wasserstoff mit dem in einem Kupfervoltameter abgeschiedenen Kupfer ergab sich, daß das Kupfer der Cyanidlösung aus einer Cuproverb. abgeschieden wird. Wurde die Kaliumkupfercyanidlsg. mit einer Kaliumzinkcyanidlsg. vermischt u. bei 65—70° elektrolysiert, so schied sich Messing mit 34—84% Cu neben wenig Wasserstoff ab. Auch hier wurde alles Kupfer aus einer Cuproverb. abgeschieden, wie sich nach Berücksichtigung des Äquivalents des Zinks u. Wasserstoffs beim Vergleich mit einem Kupfervoltameter ergab. (Chem. News **80**. 37. 28/7. Birmingham. Technical School.) Bodländer.

A. Dietzel, *Über die elektrolytische Scheidung armen güldischen Silbers.* Wenn man Legierungen von Gold und Silber mit einem großen Kupfergehalt elektrolytisch aufarbeitet, so wird der Gehalt an Kupfer in der Lsg. schnell so groß, daß sich an der Kathode kein reines Silber mehr abscheidet. Diesem Übelstand begegnet des Vf.'s seit 6 Jahren praktisch erprobtes Verf. Dabei dienen die kupferreichen Legierungen als Anode. Es wird aber der Flüssigkeitsstrom so geleitet, daß die an der Anode entstehende Lsg. erst in ein Gefäß mit Altkupfer kommt, in welchem auf chemischem Wege das Silber durch das Kupfer gefällt wird. Von da gelangt die Fl. zur Kathode, wo nur Kupfer abgeschieden wird. Das Gold bleibt mit Bleisuperoxyd und anderen Verunreinigungen als Anodenschlamm zurück. Enthalten die Legierungen viel Eisen, so wird dieses durch Oxydation mit Luftsauerstoff fast völlig als Ferrihydroxyd gefällt. Wegen des stetig zunehmenden Zinkgehaltes muß der Elektrolyt einmal jährlich erneuert werden. Der Lsg. setzt man nach der Entsilberung so viel S. zu, daß sie immer 0,2% freie S. enthält. Dabei tritt niemals eine B. von Ammoniak an der Kathode ein. Die Betriebsanordnung wird eingehend beschrieben und durch eine Zeichnung erläutert. (Z. f. Elektrochemie **6**. 81—85. 27/7. [27/5.*] VI. Hauptvers. Göttingen.) Bodländer.

J. Brand, *Über die eisenlösenden Eigenschaften des Brauerpeches.* Das untersuchte Pech löste beim Kochen mit Eisenfeilspänen unter Entw. von H etwas Eisen auf, wobei es sich dunkelbraun bis schwarz färbte, aber klar und in ganz dünnen Schichten durchscheinend blieb. Kolophonium, tiroler Naturfichtenpech, Harzölpech, überhitztes Kolophoniumpech u. das oben erwähnte Pech aus einer Brauerei, das aus einem Gemisch von Kolophonium mit Harzöl u. geringem Naturpechzusatz bestand, mit groben Eisenspänen in einem Sandbade 2 Stdn. auf die beim Pichen üblichen Temp. von 180—200° C. erhitzt, wurden dunkelbraunschwarz, während die Parallelproben, welche ohne Zusatz von Fe gleich lange erhitzt waren, sich nur wenig dunkler gefärbt hatten. Auf kolorimetr. Wege wurde festgestellt, daß die Aschen der mit Fe behandelten Substanzen fast gleich große Mengen Fe enthielten. Die eisenlösende Wirkung der Harze nimmt mit der Temperatur zu. Die Wände von Eisenkesseln werden, wenn auch in geringem Maße, durch h. Kolophonium und Pech angegriffen. Das Dunkelfärben des Peches während des Erhitzens beim Pichen hat also seine Ursache weniger in einer Zers. des Peches selbst durch die hohe Temperatur, als in der B. einer ge-

ringen Menge einer Eisenverb. des Peches, welche aus den eisernen Kesselwänden und den Pichapparaten in Lsg. geht. Thatsächlich enthielt auch jedes in Unters. genommene, gebrauchte Brauerpech verhältnismäfsig grofse Mengen von Eisenoxyd. Die dunkle Farbe des Peches verschwindet wieder, wenn dasselbe mit H in statu nascenti behandelt wird, wobei wahrscheinlich das Eisenoxyd in Oxydul umgewandelt wird.

Gepulvertes eisenhaltiges Pech wurde mit Bier zwei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Im filtrierten Bier liefs sich Eisengeschmack nicht wahrnehmen, so dafs Vf. es als ausgeschlossen betrachtet, dafs eine Geschmacksverschlechterung von Bieren durch solche stark eisenhaltige Peche zu befürchten ist. (Z. ges. Brauw. **22**. 419—20. [27/7.] Wissenschaftl. Stat. für Brauerei in München.) PROSKAUER.

Alfred Bertschinger u. **Ernst Holzmann**, *Über Kenntlichmachung von Kunstweinen*. Vff. besprechen den Vorschlag von LIEBERMANN, Tresterweine durch Zusatz von 1 g Phenolphtaleïn pro Hektoliter kenntlich zu machen. Nach Klärung mit Bleiessig und Alkalisierung läfst sich ein derartiger Wein noch in der vierfachen Menge gewöhnlichen Weifs- oder Rotweines nachweisen. Noch schärfer ist der Nachweis nach CAZENEUVE: 10 ccm des verdächtigen Weines werden mit 20 ccm Benzol ausgeschüttelt und 10 ccm der Benzollsg. mit alkal. W. geschüttelt. Rosinen, die zur Herstellung von Kunstweinen dienen, wären dadurch zu kennzeichnen, dafs man in einen Sack von 50 kg an vier Stellen je 1 g Phenolphtaleïn, in 50 ccm A. gelöst, einspritzt. Bei Herstellung von 2 hl Kunstwein aus diesen Rosinen ist dieser nach der CAZENEUVE'schen Probe noch in der fünffachen Menge Traubenwein nachzuweisen. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **37**. 304—5. 22/7.) WOY.

Richard Kissling, *Über die Gewichtsveränderungen der dem Einflusse der Luft ausgesetzten trocknenden Öle*. Vf. polemisiert gegen LIPPERT (S. 234), dessen Kritik unbegründet ist, indem sie die Absichten, mit denen Vf. seine Verss. anstellte, nicht berücksichtigte. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 715—17. 25/7.) WOY.

L. Eger, *Die Destillationsprodukte des Erdöles in ihrer Verwendung als Leuchtöl* (vgl. S. 326). Der III. Teil der Abhandlung bringt Tabellen IIb., IIc. und IId., betreffend amerikanische Petroleumsorten „IIa.“, „IIIa.“-Qualität, sowie „gewöhnliches amerikanisches Brennpetroleum“, samt den nötigen Erläuterungen. (Forts. folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**. 141—47. 1/8.) ROTH.

V. J. Ragosin, *Die rationelle Destillation und Verarbeitung von Roherdölen verschiedener Provenienz*. (Übersetzt von **S. Aisinman**.) (Forts. von S. 326.) Das Herausschleudern des Erdöles aus seinen natürlichen Behältern wird dadurch bedingt, dafs die Gase sich oberhalb der Fl. befinden. Je gröfser der Gasdruck, um so anhaltender, stärker und reichlicher schlägt die Fontaine; bei verhältnismäfsig schwächerem Druck erhält man sogen. „interimistische“ Fontainen. Bei letzteren schleudert der Gasdruck ein bestimmtes Quantum Erdöl heraus, dann sinkt die Spannung, und das Bohrloch funktioniert nicht, bis die aus dem Erdöl gebildeten Dämpfe und Gase wieder eine genügende Spannung erlangt haben. Wird ein mit reinem Erdöl oder auch mit Erdöl führendem Schwimmsand gefüllter Behälter erwärmt, dann erzeugen die oben liegenden Gase und Dämpfe einen erhöhten Druck, und wenn die Erdspalte, welche das Erdölreservoir mit irgend einem anderen Reservoir oder mit anderen Sandschichten verbindet, ziemlich nahe am Boden des ersten Erdölbehälters liegt, so leitet der Gasdruck das ganze Erdöl aus einem Behälter in den beliebig weit entfernten anderen. Wird so das ganze oberhalb der Spalte liegende Erdöl in den anderen Behälter hinübergeführt, u. das Erwärmen des Behälters dauert

noch fort, so gelangen durch diese Spalte die ausgedehnten Gase und Dämpfe aus dem zurück gebliebenen Erdöl in den zweiten Behälter ebenfalls hinüber. Indem diese Gase die ganze Flüssigkeitsschicht, die in den neuen Behälter gelangt, durchdringen, rufen sie eine Dest. derselben hervor. Die überdestillierende Fl. wird im Fall einer Erwärmung des neuen Behälters gespalten. Diese Spaltung, d. h. die B. von spezifisch leichteren KW-stoffen hängt natürlich ab von der Dauer des Prozesses, von der Gröfse der Erdölvorräte, sowie von ihrer Temperatur etc. Auf diese Weise können sich aus primären Erdölen verschiedenartige andere, je nach den Bedingungen, bilden. Unter dem Einflufs geologischer Umwälzungen nähert sich das Erdöl der Erdoberfläche. Wenn es dann nur von Schichten bedeckt ist, die für Gase und Dämpfe durchlässig waren, mufste es austrocknen, d. h. leichte Bestandteile verlieren und schweres Erdöl bilden. Durch die Kondensation der Gase während des Aufstieges verminderte sich das Quantum und die Spannung der Gase, die den Aufstieg ermöglichten. Aufs neue konnten Gase beim Aufstieg aber nur infolge einer starken Erwärmung des Erdöles, z. B. durch die Nähe vulkanischer Wirkungen, durch mit Wärmeeffekten verbundene chemische Prozesse etc. entstehen, und so wurden weitere Aufstiege des Erdöles durch Dampfspannung veranlafst. — Starke und anhaltende Fontainen werden hauptsächlich beim primären Erdöl erhalten. Da in jedem höher liegenden Reservoir sich ein Teil des Erdöles aus dem unteren Behälter zugleich mit gespaltenem Erdöl befand, so mufsten die Erdöle mit der Höhe spezifisch leichter werden. (Schlufs folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 6. 147—51. 1/8.) Roth.

D. Holde, *Über die Entflammbarkeit der leicht entzündlichen Destillationsprodukte des Rohpetroleums.* Um Flamm- und Brennpunkt des Petroleumbenzins, die bei niederen Temperaturen liegen, bestimmen zu können, hat Vf. gemeinsam mit **R. Pelgry** das Verf. der Flammpunktsbestimmung im Abel'schen Petroleumprober in folgender Weise modifiziert. Das mit Deckel versehene Gefäfs *a* des Abel'schen Petroleumprobers wurde in einen cylindrischen, mit A. gefüllten Blechtopf *b* ($5^1/_2$ cm hoch, $8^1/_2$ cm weit), dieser in einen mit Filz umwickelten, gleichfalls mit A. gefüllten emaillierten Eisentopf *c* (7 cm hoch, $16^1/_2$ cm weit) gestellt. Das zu prüfende Bzn. wurde in das Gefäfs des Abel'schen Probers bis zur Füllmarke aufgefüllt, in das

Tabelle, enthaltend Flamm- und Brennpunkte verschiedener Fll.

	Siedegrenzen	Flammpunkt Abel	Brennpunkt
1. Alkohol, absol.	79	+12	—
2. Alkohol + 0,5% Äther	—	+9	—
3. Alkohol + 2% Äther	—	+2,5	—
4. Benzol	80	—8	—
5. Petroleumbenzin	50—60	unter —58°	—
6. „	60—78	—38	—34
7. „	70—88	—45	—42
8. „	88—100	—22	—
9. „	80—115	—22,5	—19
10. „	100—150	+10	+15,5
11. Ligroinputzöl	70—200	unter 0° oder bei Zimmerwärme	—
12. Leuchtpetroleum	120—300	21—45°	—
13. Sicherheitsöl	150(200)—300	45—130	—
14. Putzöle, hochsiedend: aus Braunkohlenteer oder Rohpetroleum	200—300	38—155; im offenen Tiegel: 75—162	—; —

	Siede-grenzen	Flammpunkt Abel	Brenn-punkt
15. Schmieröle:			
1. Spindelöl	über 300	160—190	50—140° höher als Flamm-punkt Pensky
2. Eismaschinenöl	„	140—160	
3. Leichtes und schweres Maschinenöl	„	160—200(210)	
4. Eisenbahnenöl	„	140—160(180)	
5. Cylinderöl	„	240—310 im offenen Tiegel:	
1—5	—	160—330	—

Gefäß *c* feste CO_2 gegeben, um den A. in *b* u. das Bzn. in der gewünschten Weise abzukühlen, und der ganze App. mit Tüchern umwickelt. Die Prüfung auf Entflammbarkeit geschah in gleicher Weise, wie beim Petroleum. Zur Bestimmung der Brennpunkte wurde nach eingetretenem Entflammen des Bzn. der Deckel des Petroleumprobers abgenommen, nach schneller Wiedereinfügung eines an einem Stativ eingespannten Kältethermometers in das Bzn. wurde von $^1/_2$ Grad zu $^1/_2$ Grad ein Lötrohrflämmchen an die Oberfläche des Bzn. geführt, und der Punkt als Brennpunkt notiert, bei dem auf Annäherung des Flämmchens ein fortdauerndes Brennen der Benzinoberfläche stattfand. Vf. macht noch darauf aufmerksam, daſs Flammpunkt u. Siedepunkt sämtlicher Bznn. ziemlich gleiche Differenzen (90—115°) zeigen, u. daſs ihr Flamm- und Brennpunkt ganz nahe (3—5°) bei einander liegen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**. 151—52. 1/8.) Roth.

Ettore Cecchi-Mengarini, *Untersuchungen über einige italienische Erdöle.* Vf. hat Erdöle aus der Provinz Parma a) aus Salsomaggiore, D^{15}. 0,833, b) aus Ozzano Taro, D^{15}. 0,827, und aus Valleia bei Piacenza, D^{15}. 0,785, untersucht und von 150—270° Fraktionen zu je 10° aufgefangen, deren D. bestimmt etc. ganz in der Weise, wie es Riche u. Halphen (J. Pharm. Chim. [5] **30**. 289; C. **94**. II. 822) für die Prüfung von Erdölen angegeben haben. Ein Vergleich auch der Löslichkeiten der italienischen Erdöle in Chlf.-A., die vom Vf. graphisch wiedergegeben werden, mit Erdölen anderer Herkunft zeigt, daſs die italienischen Erdöle den russischen Erdölen nahe stehen, und daher wie diese wohl auch, im Gegensatz zum amerikanischen Petroleum, aus Naphtenen sich zusammensetzen. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 460—70. 3/8. [21/6.]. Chem.-pharm. Univ.-Inst. Rom.) Roth.

C. Hoitsema, *Über die Stabilität von Schieſsbaumwolle und rauchschwachem Pulver.* I. In seiner Abhandlung (Z. physik. Ch. **27**. 567; C. **99**. I. 460) hat Vf. gezeigt, wie Schieſswolle bei genügend langsamer Temperaturerhöhung in der Luftleere allmählich in einen schwarzen festen Rückstand und gasförmige Prodd. zerfällt. Der Stickstoff zeigt sich hauptsächlich als NO und N, während andere NO-Verbb. nur in sehr geringem Betrage entstehen. Die durch Diphenylamin-Schwefels. angezeigte erste Entw. von nitrosen Dämpfen dient als Maſsstab für die Stabilität des Explosivstoffes. Es ist schon mehrfach die Beobachtung gemacht worden, daſs Schieſswolle und rauchschwache Pulver, welche längere Zeit einer relativ geringen Temperaturerhöhung ausgesetzt wurden, immer mehr an Stabilität verlieren. Es kann dies einen doppelten Grund haben, entweder durch B. geringer Mengen S., welche bekanntlich einen deutlich Rk.-beschleunigenden Einfluſs ausübt, oder durch B. von NO, die wie ein Katalysator wirkt. Die Zers. der Schieſswolle kann als langsame Oxydation ihrer Elemente durch Salpeters. aufgefaſst werden. — II. In gleicher Weise, wie hier durch die Erwärmung, ist auch durch längeres Lagern bei gewöhn-

licher Temperatur die Möglichkeit gegeben, dafs in völlig ausgewaschenen Prodd., die durchaus säurefrei sind, in der Länge der Zeit eine anfangs nur minimale, sich allmählich beschleunigende Zers. unter B. von S. stattfindet. Denn jede chemische Rk. geschieht bei jeder Temperatur, wenn auch noch so unbedeutend und langsam. Vorgebeugt wird dieser Zers. durch Beimischung von Stoffen, wie Carbonate oder Amine, wobei letztere empfehlenswerter sind, da sie die NO nicht binden, sondern vernichten. — III. Der Begriff einer absoluten Stabilität hat keinen Sinn, und es bleibt nur die Frage übrig, wie man ein Urteil darüber gewinnen kann, ob eine Menge einer der genannten Explosivstoffe im Laufe der Zeit einer rapiden Zers. anheimfallen wird oder nicht. Nur die Zeit selbst kann hierüber eine sichere Entscheidung bringen, alle Stabilitätsproben haben nur relativen Wert. Die bisher vorgeschlagenen Methoden haben alle nach Vf.'s Meinung durchaus dasselbe Prinzip und unterscheiden sich nur dadurch, durch welches Mittel die beginnende Zers. kenntlich gemacht wird. Vf. führt diesen Gedanken an bekannteren Stabilitäts-Prüfungsmethoden aus. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 705—10. 25/7. Chem. Lab. der Kgl. Milit. Akad. Breda.) WOY.

R. Höland, *Über Zündhölzer ohne Köpfe.* Diese Zündhölzer, für welche neuerdings in unauffälligen Zeitungsmitteilungen Reklame gemacht wird, werden mit Bariumchlorat hergestellt und sollten der Giftigkeit dieses Körpers wegen besser polizeilich verboten werden. Einen Vorzug vor den bekannten schwedischen Zündhölzern mit Köpfen verdienen sie aber keinesfalls, wie die Reklame glauben zu machen sucht. (Chem.-Ztg. **25**. 614—15. 26/7.) WOY.

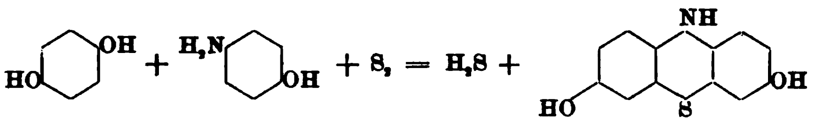
Ugo Alvisi, *Experimentelle Untersuchungen über neue Explosions- u. Detonationsstoffe* (II. Mitteilung). Vgl. S. 461. Vf. beschreibt verschiedene für die einzelnen Zwecke geeignete Explosionsgemische, bestehend aus Knallquecksilber und Ammoniumperchlorat, und zieht für die Explosionstechnik wichtige Folgerungen aus Verss., die er mit seinen neuen Pulvergewischen in der Nähe von Paris angestellt hat. (Gaz. chim. ital. **29**. I. 399—405. 3/7. [10/5.].) ROTH.

Patente.

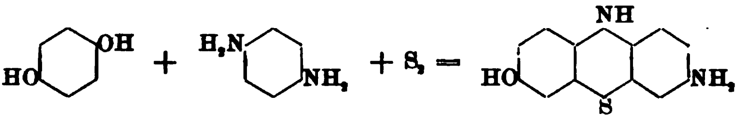
Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Farbstoffe, Anstriche. **Badische Anilin- und Sodafabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus α_1-α_3-Dinitronaphtalin.* Die Farbstoffe werden dadurch erhalten, dafs man das bei der Einw. konz. Schwefels. für sich allein oder unter Zusatz von Reduktionsmitteln auf α_1-α_3-Dinitronaphtalin entstehende, zur Naphtazarindarst. diennde, in W. mit blauer Farbe l. Zwischenprod., welches auch nach dem Verf. der Patente 71386, 77330 und 84892 entsteht (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 97; **28**. Ref. 80 und **29**. Ref. 204, bezw. C. **94**. I. 256; **95**. I. 312 und **96**. I. 1088), entweder in isolierter Form oder in der Schwefelsäureschmelze selbst mit Phenolen oder deren Derivaten behandelt.
Die erhaltenen Farbstoffe sind vom Naphtazarin gänzlich verschieden, ihre Nüancen auf chromierter Wolle sind sehr mannigfaltig. (Patentbl. **20**. 466. DRP. 103150. 7/11. 97.)

Henri Raymond Vidal, Paris, *Verfahren zur Darstellung von Thionol und Thionolin.* Erhitzt man Hydrochinon mit p-Amidophenol und Schwefel, so entsteht Leukothionol, welches sich bereits beim Auflösen der Schmelze in W. in Thionol verwandelt. Ersetzt man das p-Amidophenol durch p-Phenylendiamin, so erhält man das sich ebenfalls leicht oxydierende Leukothionolin. Die Rkk. verlaufen nach folgenden Gleichungen:



Leukothionol.



Leukothionolin.

Die Eigenschaften der nach der Oxydation erhaltenen Produkte sind die von Bernthsen für das Thionol und Thionolin angegebenen (vgl. Liebig's Ann. **230.** 189 u. 205). (Patentbl. **20.** 485. DRP. 103301. 12/3. 97.)

The Vidal Fixed Aniline Dyes Limited, Paris, *Verfahren zur Darstellung von schwarzen, die Pflanzenfasern direkt färbenden Farbstoffen aus Salpetersäureestern der Cellulose.* In den Patentschriften 84632, 85330 u. 98437 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 198 u. 318; C. **96.** I. 1088 u. 1288 u. **98.** II. 912) hat die Erfinderin erwiesen, daſs gewisse stickstoffhaltige Körper der aromatischen Reihe mit Schwefel u. Schwefelnatrium wertvolle schwarze Baumwollfarbstoffe zu geben im stande sind, während bis dahin, nach Bretonnière's Verf. (französisches Patent 98915 vom 12. April 1873), nur sogen. „Cachou's" dargestellt werden konnten. Nunmehr gelang es der Erfinderin, auch aus stickstoffhaltigen Verbb. der Fettreihe (Salpetersäureester der Cellulose) unter Anwendung der durch Patent 85330 u. 98437 geschützten Verff., wirkliche schwarze Farbstoffe von groſser Echtheit und bedeutendem Färbevermögen zu erzeugen. Diese neuen Farbstoffe unterscheiden sich von den obengenannten „Cachou's durch ihre gröſsere Färbekraft, dunklere Schattierung, sowie endlich durch ihr Verhalten gegenüber oxydierenden Mitteln. Bekanntlich müssen die „Cachou's" durch Oxydation oder Metallsalze auf der Faser fixiert werden, die neuen Farbstoffe dagegen färben die Pflanzenfaser ohne weiteres in tief dunklen Tönen. Oxydierende Mittel bewirken vielmehr eine Schwächung der Färbungen dadurch, daſs dieselben heller und gelblicher werden. Das Verf. erläutert folgendes Beispiel: In einem im Ölbade stehenden, mit Rührwerk versehenen eisernen Gefäſse erhitzt man 100 kg Pyroxylin, d. h. in A.-A. unl. Schieſsbaumwolle, 300 kg Schwefelnatrium, 70 kg Schwefel, 300 kg W. und verfährt dabei so, daſs man zunächst das Schwefelnatrium in W. auflöst und dann die Schieſsbaumwolle portionsweise bei 100—120° einträgt. Dieselbe löst sich auf; man steigert die Ölbadtemperatur bis zu 150° u. giebt, sobald die Schmelze anfängt, zähe zu werden, den Schwefel zu. Nach Beendigung der ziemlich heftigen Rk. wird die Schmelze im Trockenofen bei 280° getrocknet, wobei sich reichlich Ammoniak und Schwefelwasserstoff entwickeln. Nach 6—8-stündigem Erhitzen ist das Prod. trocken und kann direkt zum Färben verwendet werden. Das Reaktionsprod. stellt eine schwarze, brüchige M. vor, die in W., Alkalien u. Schwefelalkalien grünschwarz, in konz. Schwefels. bräunlichrot l. ist und aus ihren alkal. Lsgg. durch SS. in braunen Flocken gefällt wird. Letztere lösen sich, frisch gefällt, in Alkalien wieder auf, nach längerem Stehen an der Luft werden sie dagegen unl. Das Prod. färbt die Pflanzenfaser in alkalischem oder schwefelalkalischem, kochsalzhaltigem Bade schwarz mit bräunlicher Schattierung. (Patentbl. **20.** 486. DRP. 103302. 20/7. 98.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Diamidodioxyanthrachinondisulfosäuren.* Behandelt man Dinitrodioxyanthrachinone mit Sulfiten, so erhält man Diamidodioxyanthrachinondisulfoss. Man erhält z. B. durch Einwirkung von schwefligsauren Salzen auf p-Dinitroanthrarufin (R. E. Schmidt und Gattermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29.** 2939), sowie auf p-Dinitrochrysazin (Patent 98639; vergl. C. **98.** II. 949) die p-Diamidoanthrarufindisulfos. des Patentes 96364 (vergl. C. **98.** I. 1256), bezw. die p-Diamidochrysazindisulfos. des Patentes 100136 (vergl. C. **99.** I. 655). Die Rk. läſst sich mit den lösl. sauren und neutralen Salzen der schwefligen S. ausführen. (Patentbl. **20.** 486. DRP. 103395. 11/8. 97.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung neuer Nitroderivate der Anthracenreihe.* Die nach dem Verf. der Patente 86150, bezw. 86539 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 371 u. 469, bezw. C. **96**. I. 1286 u. II. 407) erhältlichen Kondensationsprodd. des Purpurins mit 1, bezw. 2 Mol. eines aromatischen Amins oder deren nach Patent 84509, bezw. 89862 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 370 u. C. **96**. I. 1286 u. **97**. I. 527) darstellbaren Sulfoss. liefern beim Behandeln mit 1 oder 2 Mol. Salpeters., besonders glatt in Ggw. von Bors., neue Nitroprodd., welche sehr wertvolle Farbstoffe darstellen. So wird z. B. chromierte Wolle in rötlich bis grünlich schwarzen Nüancen angefärbt, die bedeutend intensiver sind als die mit den Ausgangsmaterialien erhaltenen. Die Färbungen zeichnen sich durch hervorragende Echtheit gegen Licht, Walke und SS. aus. Bei diesen Verff. tritt die Nitrogruppe in die Seitenkette, nicht in den Anthrachinonkern ein, was daraus hervorgeht, daſs die neuen Prodd. beim Erhitzen mit wasserabgebenden Mitteln, z. B. Schwefels. von 70°/₀, in Purpurin und das entsprechende Nitroamin gespalten werden. (Patentbl. **20**. 486. DRP. 103396. 12/3. 98.)

Anstriche, Färben, Drucken, Beizen, Bleichen. **G. Zonca & Co.**, Kitzingen a. M., *Verfahren zur Darstellung einer Lack- und Farbenbeize.* Eine Lsg. von Ätzalkali wird mit Mineralöl emulgiert und die Emulsion durch Vermischen mit einem indifferenten Körper, wie z. B. Sägespäne, Bimssteinpulver, Ziegelmehl etc., in eine Paste übergeführt, die als Beizmittel zur Entfernung von Lack- und Ölfarbenanstrichen benutzt werden soll. (Patentbl. **20**. 449. DRP. 103060. 26/6. 98.)

Albert Schmidt, Mühlhausen i. Th., *Kontinuierlich wirkender Färbebottich mit mehreren Färbezellen.* (Patentbl. **20**. 480. DRP. 102986. 26/5. 98.)

Bernh. Cohnen, Grevenbroich, *Stetig arbeitende Maschine zum Schlichten, Waschen, Beizen, Merzerisieren etc. von Strähngarn.* (Patentbl. **20**. 480. DRP. 103328. 4/3. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung topischer haltbarer seidenartiger Glanzeffekte auf Baumwoll- oder Leinenstoffen auf dem Wege der Druckerei.* Die Baumwoll- oder Leinenstoffe werden unter Benutzung des durch Patent 97664 (vgl. C. **98**. II. 1110) geschützten Verf. im gespannten Zustande, aber nur stellenweise merzerisiert, indem man verdickte kaustische Lauge mit oder ohne Zusatz von Beiz- oder Farbstoffen aufdruckt oder aber eine im Bedarfsfalle mit einem Beiz- oder Farbstoff versetzte Reserve aufdruckt, welche, wie Albumin, auf mechanischem oder auf chemischem Wege, wie Thonerdesalze, organische SS. u. dergl., die Einw. der Lauge auf den Stoff verhindert oder aufhebt. Der seidenartige Glanz der Muster ist so haltbar, dafs die Stoffe ohne Schädigung desselben noch nachträglich gefärbt, bedruckt, gedämpft u. gewaschen werden können. Beim Färben, z. B. in der Indigoküpe, färben sich die merzerisierten Stellen dunkler als die nicht merzerisierten, und man erhält infolgedessen auch gleichzeitig farbige Muster. (Patentbl. **20**. 463. DRP. 103041. 23/12. 96.)

Silver Spring Bleaching & Dyeing Company, Providence, Rhode Island, V. St. A., *Verfahren zum Bedrucken von Geweben mit teilweise verdeckten Musterfiguren auf dunklem Grunde.* Auf schwarzem oder dunklem Grunde des Gewebes werden helle Musterfiguren ausgespart und diese mit lichtfarbigen Musterfiguren so überdruckt, dafs beide Muster aufser Übereinstimmung sind, bezw. nicht zusammenpassen, so dafs Teile des farbigen Musters durch den dunklen Grund verdeckt werden. Die beiden Muster sind zweckmäfsig verschieden, was gröfsere Mannigfaltigkeit der Musterung hervorruft, und das Überdruckmuster kann auch, um einen mosaikartigen Farbeffekt zu erzielen, mehrfarbig sein. (Patentbl. **20**. 463. DRP. 103042. 15/2. 98.)

W. Spindler, Berlin und Spindlersfeld, *Verfahren zum Bleichen von Seide.* Man setzt zu Seidenbleichbädern, welche Wasserstoffsuperoxyd oder Alkalisuperoxyd und die zugehörigen Hilfsstoffe, Ammoniak, Wasserglas, Magnesiumsulfat, enthalten, einen mit W. mischbaren A. der Fettreihe, wie Methyl- oder Äthylalkohol, Glycerin oder einen wasserlöslichen Aldehyd, wie Äthylaldehyd, oder ein Keton, wie Aceton, wodurch die Faser beim Bleichen erheblich mehr geschont wird als ohne diese Zu-

sätze. Man kann so rohe gelbe Seide ohne Bastverlust völlig weiſs erhalten. Die Zusatzmittel werden aus den Bleichbädern zurückgewonnen. (Patentbl. **20.** 463. DRP. 103117. 12/11. 97.)

Apparate. **Max Arndt**, Aachen, *Vorrichtung zum Bestimmen der Temperatur in Heizkanälen und dergleichen.* (Patentbl. **20.** 540. DRP. 102870. 20/6. 97.)

Max Arndt, Aachen, *Vorrichtung zur Entnahme von Durchschnittsproben aus Gasgemischen.* (Patentbl. **20.** 540. DRP. 102875. 15/2. 98.)

Joh. Walter, Basel, *Trocken-, Wasch- und Kondensationsturm.* Um Gasgemischen irgend einen ihrer Bestandteile zu entziehen, läſst man dieselben an möglichst groſsen, gleichmäſsig besetzten Flächen, welche gleichzeitig möglichst geringe Zughemmung verursachen, hinstreichen. Dementsprechend besteht der Apparat aus einem Turm, an dessen inneren Wandungen Leisten herumlaufen, auf welche eigentümlich geformte Stäbe aus porös oder dicht gebrannter Thonmasse gelegt sind, und zwar von einer Schicht zur anderen um 90° oder einen beliebigen anderen Winkel verstellt. Die Stäbe, untereinander durch seitliche Nasen getrennt gehalten, sind an ihren Enden mit Thonspangen versehen, um ihren Abstand voneinander auch später noch abändern zu können. Die Stäbe können miteinander einen Neigungswinkel beschreibend oder parallel angeordnet sein. (Patentbl. **20.** 533. DRP. 103510. 13/3. 98.)

Trockenvorrichtungen. **Carl Martini**, Lehrte b. Hannover, *Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen schlammiger oder zähflüssiger Massen.* Um schlammige oder zähflüssige Massen zu trocknen, wird die zu trocknende M. vor der Trocknung durch eine Siebfläche gepreſst, dadurch in dünne Strangform gebracht und in dieser Form getrocknet. (Patentbl. **20.** 532. DRP. 102843. 22/4. 98.)

Kälte- und Eiserzeugung. **T. E. Brunn**, Chemnitz, *Kälteerzeugung durch Verdunstung.* Das Verf. besteht darin, daſs die Luft, welche die Verdunstung bewirkt, einmalig oder mehrfach zur Wirbelbildung gezwungen und durch eine Saugwirkung nach dem Zentrum des Wirbels von einem Teil ihres Wasserdampfgehaltes befreit wird, wodurch dieselbe die Fähigkeit erhält, von neuem W. zu verdunsten, und somit Kälte zu erzeugen. (Patentbl. **20.** 500. DRP. 103242. 18/10. 98.)

Hellmuth Rechtlieb Struck, Berlin, *Eisbehälter mit stetigem Salzwasserzufluſs.* Die Mäntel von Kühlanlagen, bezw. Eisschränken werden dadurch kühl gehalten, daſs das Schwitzwasser, bezw. das Schmelzwasser des Eises Salz bis zur Sättigung auflöst und dann tropfenweise auf das in Behältern enthaltene Eis flieſst, um ein schnelleres Schm. desselben u. hierdurch tiefe Temperaturen zu erzeugen. (Patentbl. **20.** 534. DRP. 103330. 1/7. 98.)

Z. Zehra, Konstanz, Baden u. Kreuzlingen, Schweiz, *Vorrichtung zur Erzeugung von Eis.* Die Gefrierzellen sind auf dem Doppelboden eines mit doppelten Seitenwänden versehenen Behälters unter Belassung von Zwischenräumen derartig nebeneinander angeordnet, daſs die in die Vorrichtung eintretenden Gase sämtliche Flächen der Zellen, mit Ausnahme der Oberfläche, bestreichen müssen, um das Gefrieren der in den Zellen befindlichen Fl. zu beschleunigen. (Patentbl. **20.** 534. DRP. 103331. 20/8. 98.)

Elektrochemie. **Siemens & Halske, Aktiengesellschaft**, Berlin, *Verfahren zur Behandlung von Elektrodenkohlen für elektrische Öfen.* Elektrodenkohlen für elektrische Öfen werden dadurch vor dem Verbrennen durch Zutritt von Sauerstoff geschützt, daſs sie auf ihrer Oberfläche mit schwalbenschwanzförmigen Nuten oder Vertiefungen versehen und dann mit einem Brei von Lehm, dem Porzellanerde zugemischt sein kann, überstrichen werden, wobei die nutenartigen Unterschneidungen ein Abfallen des Überzuges verhindern. (Patentbl. **20.** 524. DRP. 102964. 28/4. 98.)

Julius Bing, Paris, *Schnellgerbverfahren unter gleichzeitiger Anwendung einer Gerbbrühe von sehr geringer Stärke und eines elektrischen Stromes in einem rotierenden Apparat.* Das Verf., enthaarte Häute in einem Zeitraum von 24—80 Stunden

fertig zu gerben, besteht darin, dafs die Häute, event. nach Entfettung, in einem rotierenden App. der gleichzeitigen Einw. einer konstant auf der Stärke von $^1/_2$—1° B. gehaltenen Tanninlsg. u. eines elektrischen Stromes unterworfen werden. (Patentbl. **20**. 505. DRP. 103051. 7/10. 97.)

Clemens Wehner und **Max Kandler**, Leipzig, *Darstellung von Carbiden.* Das Verf., Carbide darzustellen, besteht darin, dafs Metalloxyde oder -carbonate u. Kohle dem Lichtbogen eines elektrischen Ofens getrennt, bezw. in Schichten gesondert zugeführt werden. Die fortlaufend gleichmäfsige Zuführung der Verschmelzungsprodd. zum Lichtbogen erfolgt durch einen Ringpol oder dergleichen. (Patentbl. **20**. 500. DRP. 103058. 19/2. 98.)

August Žags von Makrimmen, Berlin, *Elektrolyt zum Vergolden von Metallen.* Der Elektrolyt wird in folgender Weise hergestellt: Ein lösliches Kupfersalz, z. B. Kupfercyanür, und ein lösl. Goldsalz, z. B. Goldcyanür, werden in einer wss. Cyankaliumlsg. gel. Dieser Lsg. wird entweder ein in W. lösl. und mit Alkalien oder Cyanalkali neutralisiertes Erdalkalisalz (Barium-, Magnesium-, Strontium oder Calciumsalz) oder ein Erdmetallsalz (Beryllium- oder Aluminiumsalz), sowie Salpeters. zugesetzt. (Patentbl. **20**. 525. DRP. 103155. 13/7. 98.)

H. Kossuth, Eisleben, *Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Endlaugen mittels Elektrolyse.* Die seitherigen Vorschläge, Brom als solches aus Laugen, welche Bromsalze gel. enthalten, auf elektrolytischem Wege zu gewinnen, gehen sämtlich von der Voraussetzung aus, dafs dies nur so möglich ist, dafs man die Anodenlauge von der Kathodenlauge mittels eines Diaphragmas oder einer sonstigen Vorrichtung getrennt hält (vgl. die Patentschriften 30222 und 53395, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. Ref. 38 u. **24**. Ref. 170), um dadurch die Vermischung des an der Anode frei gewordenen Halogens mit dem an der Kathode entstehenden Hydroxyd und damit Bildung von Halogensauerstoffsalzen zu vermeiden.

Im Gegensatz hierzu hat sich gezeigt, dafs bei der elektrolytischen Abscheidung von Brom aus solchen Laugen, welche wie die aus dem Betriebe der Chlorkaliumfabriken (Stafsfurt) sich ergebenden zusammengesetzt sind, d. h. welche neben überwiegenden Mengen von Chloriden (besonders Chlormagnesium) nur geringe Mengen Bromide (als Brommagnesium) enthalten (etwa 40% Chlormagnesium, 0,5—1% Chlornatrium, 0,5—1% Chlorkalium, 2—4% schwefelsaure Magnesia, 0,2—0,3% Brom, jedenfalls als Brommagnesium), die Anwendung der mit sehr grofsen Nachteilen verbundenen Diaphragmen überflüssig ist. Elektrolysiert man diese Lauge ohne jede Vorrichtung zur Trennung der Kathodenlauge von der Anodenlauge, wobei man vielmehr durch zweckmäfsige Zirkulation letztere beiden sich vermischen lassen kann, so ist die Elektrolyse leicht so zu leiten, dafs alles Brom frei wird und auch in solchem Zustand verbleibt, ohne sich zu Bromsauerstoffsalzen umzusetzen. Nur bei zu langer Einwirkung des elektrischen Stromes, wobei aufser den Bromiden auch die Chloride zerlegt werden, entstehen Halogensauerstoffverbb. Der Grund, weshalb das Brom sich nicht umsetzt, ist der, dafs als Base Magnesiumhydroxyd gebildet wird, welches an und für sich eine schwache Base, in der Lauge fast unl. ist u. leichter, als die Lauge, deren spezifisches Gewicht 1,34 beträgt, auf letzterer sich als Schaum sammelt. Die Zers. der Lauge kann demnach in ähnlichen Apparaten erfolgen, wie sie seither zur Darst. von Bleichflüssigkeiten in Anwendung sind. Während bei letzteren jedoch eine Umsetzung zu Halogensauerstoffsalzen erfolgt, bleibt hier das Brom im freien Zustande gelöst in der Lauge. Der an der Kathode auftretende Wasserstoff entweicht aus dem offenen Zersetzungsapparat ins Freie. Das frei gemachte Chlor setzt sich zum gröfsten Teil mit dem in der Lauge noch nicht zers. Brommagnesium unter Freiwerden von Brom zu Chlormagnesium um. Das frei gemachte Brom bleibt in der Lauge gel. und wird dann in einem besonderen Destillationsapp. durch Dest. gewonnen. Zweckmäfsig werden die Laugen vor der Elektrolyse erhitzt, wozu die Wärme der abdestillierten Laugen benutzt werden kann, wodurch eine wesentliche Ersparnis an Wärme bei der Dest. der elektrolysierten Lauge erzielt wird, und ohne dafs ein wesentlicher Verlust an Brom bei der Elektrolyse durch Verdunstung hierbei eintritt. (Patentbl. **20**. 500. DRP. 103644. 23/5. 97.)

Schlufs der Redaktion: den 21. Aug. 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 11. 13. September.

Anorganische Chemie.

J. A. Mathews, *Klassifikation der Carbide: Ihre Bildungsweisen und Zersetzungsreaktionen.* Vf. bringt eine Zusammensetzung aller bisher dargestellten Metallcarbide. In der einen Tabelle zählt er alle Carbide mit Formeln (auch die mit unsicheren Formeln, auf, angeordnet nach dem periodischen System der Elemente und eingeteilt in solche, die auf trocknem, und solche, die auf nassem Wege dargestellt wurden. Die ersteren zers. sich durch Schm. mit Ätzalkalien und durch kräftige Oxydation; sie brennen zum gröfsten Teil in den Halogengasen bei mäfsiger Temperatur. Die letzteren werden durch HCl zers. und explodieren bei gelinder Hitze. Eine zweite Einteilung scheidet die Carbide in solche, die durch W. zers., und in solche, die durch W. nicht zers. werden. Weiter werden die Carbide nach ihren Bildungsweisen und nach ihren Zersetzungsreaktionen zusammengefafst. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 647—50. August. HAVEMEYER's Lab. d. Columbia Univ.)
DÜSTERBEHN.

Frederick S. Hyde, *Darstellung von graphitartigem Silicium.* Zur Darst. des graphitartigen Si wird eine Mischung aus 12 g fein pulverisiertem, weifsem Sand und 3 g Magnesiumpulver in einem Reagensrohr wie üblich zum Erglühen gebracht, das pulverisierte Reaktionsprod. mit einer genügenden Menge Kryolith gemischt, die Mischung in einen kleinen Denver-Tiegel, der ein wallnufsgrofses Stück Al enthält, gefüllt und letzterer in einem Gasofen erhitzt. Sobald sich das Al verflüssigt hat, wird die M. mit einem Eisenspatel gerührt und dafür gesorgt, dafs das geschmolzene Al mit allen Teilen der reduzierten M. in Berührung kommt. Man läfst erkalten und behandelt das Metallkorn mit w., verd. HCl, wobei das Si in Form von schwarzen, glänzenden Flittern, die u. Mkr. als unvollständige Oktaeder erscheinen, zurückbleibt. Graphitartiges Si widersteht der Oxydation vor dem Lötrohr. Vf. zählt darauf die Vorteile auf, welche die Verwendung von Al an Stelle des sonst üblichen Zn bietet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 663—65. August. HAVEMEYER's Lab. d. Columbia Univ.)
DÜSTERBEHN.

Émile Vigouroux, *Wirkung des Chlors auf ein Gemisch von Silicium, Kieselsäure und Thonerde.* Durch direkte Einw. von Cl auf käufliches Kupfersilicid entsteht, obendrein in mangelhafter Ausbeute, ein durch $FeCl_3$ gefärbtes $SiCl_4$. Zur Darst. von reinem *Siliciumchlorid* benutzt man zweckmäfsig ein Gemisch von Si, Al_2O_3 und SiO_2, wie man es durch Reduktion von SiO_2 mittels pulverförmigen Aluminiums erhält. Man läfst das Reduktionsprod. unter vorsichtigem Abschlufs der Luft erkalten, behandelt es erst mit Salzs., dann mit Königsw., trocknet es und unterwirft es darauf der Einw. von Chlor, welches das Si bei Rotglut in $SiCl_4$ überführt. HCl würde vor Rotglut ebenfalls $SiCl_4$, aber zugleich auch $SiHCl_3$ bilden. Die Ausbeute an freiem Si hängt ab 1. von dem Mengenverhältnis der SiO_2 und des Al in dem zur Rk. gebrachten Gemisch und 2. von den Bedingungen, unter denen die Abkühlung der Reaktionsm. erfolgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 334—35. [7/8.*].)
DÜSTERBEHN.

J. Wilsing, *Über den Einfluſs des Drucks auf die Wellenlängen der Linien des Wasserstoffspektrums.* Es wurde das Spektrum des Flaschenfunkens zwischen befeuchteten Kohleelektroden aufgenommen. Dabei zeigte sich eine deutliche Verschiebung der Absorptionslinie H_β nach dem weniger brechbaren Ende des Spektrums. Die Verschiebungen auf fünf Platten waren 0,06—0,20 $\mu\mu$, im Mittel, 0,11 $\mu\mu$ gegen die entsprechende Linie im Röhrenspektrum. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **38**. 750—52. [27/7.*].) Bodländer.

H. Le Chatelier, *Über die Ausdehnung des Eisens und der Stahle bei hohen Temperaturen.* In der Ausdehnung des Eisens und Stahls muſs man 3 Perioden unterscheiden: Die erste Periode entspricht der vor dem Eintritt der molekularen Umwandlungen liegenden Temperatur, die letzte liegt über dem Endpunkt dieser Umwandlungen, u. zwischen diesen beiden befindet sich die Periode der molekularen Umwandlgn. selbst. — Ausdehnung bei niedriger Temperatur: Eisen u. Stahl besitzen anscheinend den gleichen Ausdehnungskoeffizienten; dieser besitzt bei gewöhnlicher Temperatur annähernd den Wert 0,000011 und wächst bis 758° gleichmäſsig mit der Temperatur, wo er die Gröſse 0,000017 erreicht. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient für Temperaturen zwischen 0 und 750° ist 0,000014. — Ausdehnung bei hohen Temperaturen: Oberhalb der molekularen Umwandlungen ändert sich die Ausdehnung der verschiedenen Stahle sehr bedeutend mit ihrem Kohlenstoffgehalt. In beiden Fällen stehen die Beobachtungen mit den Anschauungen über die Konstitution des Stahls im Einklang. — Periode der Umwandlungen: Hier erhielt Vf. keine befriedigenden Resultate. Die Kontraktionen verliefen von einem Vers. zum anderen sehr unregelmäſsig und wurden sehr häufig durch darauf folgende Ausdehnungen teilweise wieder kompensiert. Ein groſser Teil der Anomalien erklärt sich durch die sich mehr oder weniger gegenseitig aufhebenden Wirkungen der molekularen Umwandlung des Eisens und die Auflösung des Eisencarbids in dem umgewandelten Metall. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 331—33. [7/8.*].) Düsterbehn.

Berthelot und **Delépine**, *Über das ammoniakalische Silbernitrat.* Die vorliegende Unters., die als Typus des thermochemischen Studiums von Salzen und anderen Derivaten der Metallammoniakverbb. gelten kann, ergab folgende Resultate. Die B. des ammoniakalischen Silbernitrats, das in Wahrheit das Nitrat einer beständigen, komplexen Ammoniakbase ist:

$$AgNO_3 \text{ (1 Mol.} = 2\text{ l)} + 2NH_3 \text{ (1 Mol.} = 1\text{ l)} =$$
$$AgNO_3 \cdot 2NH_3 \text{ (1 Mol.} = 4\text{ l)} \cdot \cdot + 13{,}35 \text{ Cal.},$$

läſst sich wie folgt erklären. Das erste Äquivalent NH_3 ersetzt einfach 1 Äquivalent Ag_2O unter B. von 1 Mol. NH_4NO_3 (Entw. von + 7,25 Cal.), das zweite Äquivalent NH_3 bildet alsdann ein ammoniakalisches Silberoxyd $(NH_3Ag)_2O$ (Entw. von + 6 Cal.), welch letzteres sich sofort mit dem NH_3 des NH_4NO_3 zu dem Oxyd einer noch komplexeren Base, $(NH_3[NH_3Ag])_2O$, verbindet. Dieses Silberammoniumoxyd ist eine sehr starke Base, deren Stärke mit der der energischsten Alkalien verglichen werden kann. Es bildet eine vollständige Serie krystallisierter, l. Salze, wie das erwähnte Nitrat $NO_3(NH_3[NH_3Ag])$, ferner das ebenfalls bereits bekannte Hyposulfat, Sulfat und Chlorat. Die Bildungswärme des gel. Oxyds $Ag_2O \cdot 4NH_3$ aus Ag_2O und nNH_3 beträgt + 10,45 Cal., die Neutralisationswärme (durch verd. HNO_3) + 26,45 Cal.

Die beim Lösen des Ag_2O in verd. NH_3 entwickelte Wärme ist dieselbe, gleichviel ob Ag_2O mit überschüssigem NH_3 oder ob $AgNO_3$ mit NH_3 genau im Verhältnis von 1 Ag_2O auf 4 NH_3 zusammengebracht werden, wodurch die Existenz nur eines einzigen ammoniakalischen Oxyds bewiesen ist. Eine Unters. des Nitrats $NO_3(NH_3 \cdot$

$[NH_3Ag]$) ergab folgende Daten: Die Lösungswärme betrug bei 15° (in 4 l W.) —8,96 Cal., (in 2 l W.) —8,58 Cal. Hieraus folgt:

$$N_2 + O_3 + H_6 + Ag = \text{festes Salz} \cdots + 87{,}15\ \text{Cal.} = \text{gel. Salz} \cdots + 78{,}45\ \text{Cal.}$$
$$AgNO_3\ (\text{fest}) + 2NH_3\ (\text{gasförmig}) \cdots + 34\ \text{Cal.}$$

Der explosive Charakter des Nitrats ergiebt sich unmittelbar aus diesen Werten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 326—30. [7/8.*].) DÜSTERBEHN.

E. Rubénovitch, *Wirkung des Phosphorwasserstoffs auf das Kupferoxyt, -oxydhydrat und -carbonat.* (Vgl. hierzu C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 270 und **128**. 1398; C. **98**. II. 627 und **99**. II. 176). *Kupferoxyd* CuO: Die Einw. von H_3P auf CuO verlief unter beträchtlicher Wärmeentw. im Sinne der Gleichung:

$$5H_3P + 10CuO = 2P_2Cu_5 + H_3PO_4 + 6H_2O.$$

H wurde in dem Gasrückstand nicht aufgefunden. — *Kupferoxydhydrad*, $Cu(OH)_2 + H_2O$: Die Einw. des H_3P auf das Hydrat ist sehr energisch, die bei der Rk. auftretende Wärme ist derart bedeutend, daſs die M. glühend wird. Um die Heftigkeit der Rk. zu mildern, läſst man das Gas langsam zutreten und hält entweder die Temperatur niedrig oder suspendiert das Hydrat in W. Im letzteren Fall ist der Reaktionsverlauf annähernd der gleiche, wie beim CuO. H findet sich im Gasrückstand in wechselnder Menge, die ebenso wie die Menge der gebildeten H_3PO_4 von der Intensität der Rk. abhängig ist. — *Basisches Kupfercarbonat*, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 0{,}5H_2O$: Die Einw. des H_3P ist sehr energisch, die Wärmeentw. führt jedoch nicht zu Glüherscheinungen. Im Gasrückstand ist die gesamte CO_2, aber kein H enthalten. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$5H_3P + 5[CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2] = 2P_2Cu_5 + H_3PO_4 + 5CO_2 + 11H_2O.$$

Der Reaktionsverlauf ist also dem bei der Einw. des H_3P auf eine $CuSO_4$-Lsg. (l. c.) sehr ähnlich.

Das erhaltene Phosphid, C_2Cu_5, ist grauschwarz, amorph, ll. in HNO_3 und Bromw., reduziert $KMnO_4$ und wirkt auf h. H_2SO_4 unter B. von S und SO_2 ein. — Das *Kupferphosphid*, P_2Cu_5, und das *Kupferphosphür*, PCu_3, sind in gröſserer Menge durch Überleiten eines Gemisches von H_3P und CO_2 im ersteren Fall über Kupfercarbonat, im zweiten Fall über Kupferoxydul, Waschen und Trocknen der gewonnenen Prodd. unter strengstem Luftabschluſs dargestellt worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 336—38. [7/8*.] Paris. Fakultät d. Wiss. Lab. v. JOANNIS.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Gabriel Bertrand, *Über einige Eigenschaften des Dioxyacetons in bezug auf den molekularen Aggregatzustand.* Das bei der Oxydation des Glycerins durch das Sorbosebakterium entstehende *Dioxyaceton* ist in krystallinischem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur in A., Ä. u. Aceton beinahe unl., in der Siedehitze dagegen lösen sich fast unbegrenzte Mengen der Substanz, ohne indessen beim Erkalten der Lsgg. wieder auszukrystallisieren, auf. Ferner bleibt das krystallinische Dioxyaceton in geschmolzenem Zustand wochenlang flüssig, ohne auch nur eine Spur von Krystallisation zu zeigen. Im Gegensatz zum krystallisierten ist das geschmolzene, sozusagen amorphe Dioxyaceton in der Kälte in absol. A., Ä. u. Aceton auſserordentlich leicht und rasch l. — Die eigenartigen Erscheinungen finden ihre Erklärung in der Existenz mehrerer molekularer Aggregatzustände des Dioxyacetons und in dem Übergang des einen Zustandes in den anderen unter dem Einfluſs des Lösens und des Schmelzens.

Im festen, krystallinischen Zustand besitzt das Dioxyaceton ein verdoppeltes Molekül u. entspricht der Formel $2(C_3H_6O_3)$. Durch den Einflufs der Wärme geht dieses swl. Dioxyaceton nach und nach in den einfachen Molekularzustand über, in dem es in der Kälte aufserordentlich ll. ist. Bestätigt wird die Existenz dieser beiden molekularen Aggregatzustände durch kryoskopische Messungen. W. wandelt ebenfalls die verdoppelten Acetonmoleküle anfangs sehr schnell, dann immer langsamer in die einfachen Moleküle um. Die einfachen Moleküle des geschmolzenen Dioxyacetons sind bestrebt, die krystallinische Form wieder anzunehmen, also sich in die verdoppelte Form zurückzuverwandeln. Eine solche Rückverwandlung ist selbst in wss. Lsg. zu beobachten; bei einer gegebenen Konzentration und Temperatur bildet sich in diesen Lsgg. allmählich ein gewisser Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Arten von Molekülen heraus. Mit steigender Temperatur nimmt die Anzahl der verdoppelten Moleküle in den Lsgg. ab und mit sinkender Temperatur zu. Bei der mittleren Temperatur von 10—20° schwankt das Molekulargewicht des Dioxyacetons in $5^0/_0$ig. wss. Lsg. zwischen 91 und 93. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 341—44. [7/8.*] Chem. Lab. d. Museums.) DÜSTERBEHN.

Berthelot, *Thermochemische Bestimmungen. Das Äthylendiamin.* Im Anschlufs an eine frühere Unters. (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 959; C. **99**. I. 1122) veröffentlicht Vf. einige thermochemische Daten der Chols., des Amygdalins, Conicins u. Äthylendiamins. — 1. *Cholsäure*, $C_{24}H_{40}O_5 \cdot H_2O$. Die Verbrennungswärme beträgt 3401,7 Cal. (konst. Vol.), 3406,1 Cal. (konst. Druck), die Bildungswärme für $C_{24} + H_{42} + O_6 = 306,35$ Cal., für $C_{24} + H_{40} + O_5 + H_2O$ (flüssig) $= 237,35$ Cal. — 2. *Amygdalin*, $C_{20}H_{17}NO_{11}$. Die Verbrennungswärme beträgt 2348,7 Cal. (konst. Vol.), 2349,2 Cal. (konst. Druck), die Bildungswärme 468,5 Cal. Die Spaltung:

$$C_{20}H_{17}NO_{11} \text{ (fest)} + 2H_2O \text{ (fl.)} = 2C_6H_{12}O_6 \text{ (fest)} + C_7H_6O \text{ (fl.)} + CHN \text{ (fl.)}$$

entwickelt nur —0,7 Cal., die Wärmeentwicklung ist also gleich Null. — 3. *Conicin*, $C_8H_{17}N$. Die Verbrennungswärme beträgt 1273,5 Cal. (konst. Vol.), 1275,5 Cal. (konst. Druck), die Bildungswärme 65,4 Cal., die Lösungswärme (1 Tl. + 150 Tle. W.) bei 26° +5,1 Cal., die Neutralisationswärme (verd. HCl + Conicin gel.) +11,4 Cal. Die Lösungswärme des Conicinchlorhydrats, $C_8H_{17}N \cdot HCl$, betrug bei einem von KAHLBAUM bezogenen Prod. (1 Tl. + 80 Tle. W.) bei 20° —0,89 Cal. und bei einem aus MERCK'schem Conicin vom Vf. selbst dargestellten Chlorhydrat (1 Tl. + 120 Tle. W.) bei 24° —1,49 Cal. Diese Chlorhydrate müssen sich demnach von isomeren Conicinbasen ableiten. Auf jeden Fall ist die Bildungswärme der festen Chlorhydrate (35,4 Cal.) kleiner, als die der Chlorhydrate des NH_3 und Piperidins und gröfser, als die des Anilinchlorhydrats. Die Differenz zwischen den Bildungswärmen des Piperidins (nach DELÉPINE +24,5 Cal.) und des Conicins weist darauf hin, dafs es sich hier nicht um ein regelrechtes Homologes des Piperidins handelt, da die Differenz für C_3H_6 nur 17 und nicht 40,9 Cal. beträgt.

4. *Äthylendiamin*, $C_2H_8N_2$. Am wenigsten veränderlich ist das Hydrat desselben $C_2H_{10}N_2O$. Die Verbrennungswärme des Hydrats beträgt 452,4 Cal. (konst. Vol.), 453 Cal. (konst. Druck), die Bildungswärme für $C_2 + H_{10} + N_2 + O = C_2H_{10}N_2O$ (flüssig) +80,6 Cal., (gel.) = 85,1 Cal. Die Lösungswärme (1 Tl. auf 65 Tle. W.) wurde bei 25° zu +4,68 Cal., die Neutralisationswärme der gel. Substanz (durch $2HNO_3$ verd.) bei 26° zu +23,2 Cal. bestimmt. Wasserfreie Base. Die Lösungswärme (1 Teil auf 65 Teile W.) betrug bei 25° +7,45 Cal., die Neutralisationswärme (durch verd. HNO_3) +23,25 Cal. Hieraus folgt die Hydratationswärme:

$C_2H_8N_2$ (flüssig) + H_2O (flüssig) bei 25° . . . . . . 2,77 Cal.

Die Bildungswärme berechnet sich für $C_2H_8N_2$ (flüssig) zu +8,8 Cal. — Dichlorhydrat, $C_2H_{10}N_2Cl_2$. Die Lösungswärme (1 Tl. auf 70 Tle. W.) beträgt bei 24,8° —6,65 Cal., die Neutralisationswärme durch NaOH (1 Mol. auf 2 l W. von

25°) nach Zusatz eines Äquivalentes NaOH +2,57 Cal., nach Zusatz des zweiten Äquivalentes +2,28 Cal., zusammen also +4,85 Cal. Der Ersatz des Äthylendiamins durch NaOH ist demnach nicht vollständig (+4,85, anstatt +6,7 Cal.). Die Bildungswärme für das feste Dichlorhydrat aus den Elementen berechnet sich zu 124,5 Cal., die aus der Base und S. zu 70,9 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 320—26. [7/8.*].) DÜSTERBEHN.

J. H. **Long**, *Über die optische Drehung von Pinenchlorhydrat.* Vf. ergänzt in einigen Punkten seine früheren Mitteilungen über diesen Gegenstand (J. Analyt. and Appl. Chem. **7**. 99; C. **93**. I. 835). Bei der Darst. des Pinenhydrochlorats durch Einleiten von trockener HCl in vorher mit Alkalien behandeltes und darauf fraktioniertes Terpentinöl ist das Kühlen durch eine Kältemischung überflüssig. Die Temperatur wird am besten auf etwa 30° gehalten. Die Temperatur, bei der die Chlorhydratbildung vor sich geht, ist ohne Einfluſs auf das Drehungsvermögen. Das Öl einer jeden Pinusart enthält zweifellos d- und l-Pinen. In den gewöhnlichen Varietäten überwiegt das d-Pinen, in der Sprossenfichte das l-Pinen. Die Trennung der optischen Antipoden durch fraktionierte Dest. ist unmöglich, ebensowenig gelingt sie durch fraktionierte Krystallisation des Chlorhydrats. Frisch destillierte Öle von sechs verschiedenen Exemplaren der Sprossenfichte besaſsen ein $[\alpha]_D$ von —36,6° bis —40,8°, die Fraktionen dieser Öle vom Kp. 156—156,7° ein solches von —40,1° bis —42,5°. Diese Schwankungen im $[\alpha]_D$ rühren ausschlieſslich von der Ggw. von d- und l-Pinen in jedem dieser Öle her. Durch die Einw. der HCl auf das l-Pinen wird die Aktivität desselben nicht vermindert, sondern vermehrt. Ein l-Pinen, Kp. 156—157°, $[\alpha]_D$ = 17,11°, ergab Chlorhydrate vom $[\alpha]_D$ (20 g gel. in 100 ccm Bzl. oder A.) = —18,29°, 18,46° und 18,21°. Nimmt man an, daſs die Einw. der HCl auf d-Pinen ein Chlorhydrat von gleicher oder etwas geringerer Aktivität hervorbringt, so ist es klar, daſs das Chlorhydrat aus einem gewöhnlichen d-Öl eine niedrigere Aktivität zeigen muſs, als das Öl selbst. Hierauf ist auch die von PESCI (Gaz. chim. ital. **18**. 219; C. **88**. 1097) und WALLACH und CONRADY (LIEBIG's Ann. **252**. 141; C. **89**. II. 185) beobachtete Inaktivität der Chlorhydrate aus einigen amerikanischen d-Ölen zweifellos zurückzuführen. PESCI's Angabe des F. des Chlorhydrats zu 125° ist unrichtig; der F. liegt bei 131°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 637 bis 642. August. [April.] Chicago.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Jos. **Hanuš**, *Über Haselnuſsöl.* Die reifen Früchte des Haselnuſsstrauches, Corylus avellana L., enthalten 50—60% Öl. Vf. extrahierte es durch Ä. und ererhielt ein helles, goldgelbes Öl von angenehmem Geschmack und einem an frische Butter erinnernden Geruch, D_{15}. 0,9169. Das natürliche Öl zeigt folgende Konstanten: Verseifungszahl 193,7, Jodzahl 90,2, HEHNER'sche Zahl 95,6, REICHERT-MEISSL'sche Zahl 0,99, Acetylzahl 3,2. Die unlöslichen Fettss. haben Verseifungszahl 200,6, Jodzahl 90,6, mittleres Molekulargewicht 279,0, die ungesättigten Fettss. Verseifungszahl 198,5, Jodzahl 91,3, mittleres Molekulargewicht 282,0, MAUMENÉ'sche Zahl 36,2. Mit den üblichen Reagenzien ergaben sich für Haselnuſsöl keine charakteristischen Farbenrkk., so daſs es sich durch solche in Gemischen nicht nachweisen läſst. Das Öl giebt ein grünliches, halbfestes Elaidin, es besteht aus 85% Öls., 10% Palmitins. und Stearins. (etwa im Verhältnis 10:1) 10,41% Glycerin, 0,5% Phytosterin. Arachins., wie J. KÖNIG angiebt, ist im Haselnuſsöl nicht vorhanden, von ungesättigten SS. nur Öls.

Vf. verbindet die Darstellung des Phytosterins mit der Isolierung der Fettss., er verseift 20 g Öl mit 100 ccm alkoh. KOH, verjagt den A., löst die Seife in W.

und schüttelt im Scheidetrichter zweimal mit je 150 ccm Ä., dann einmal mit 50 ccm aus, destilliert den gröfseren Teil des Ä. ab, schüttelt den Rest mit W., das zu der anderen Seifenlsg. gegeben wird. Die Ä.-Lsg. wird in Platinschale eingedampft und als Rohphytosterin gewogen. Zur Reinigung desselben löst Vf. in Bzl., filtriert rasch, dampft zur Trockne und nimmt mit 5 ccm Methylalkohol auf, aus dem das Phytosterin schön auskrystallisiert. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **2.** 617—22. August. Chem. Lab. der böhm. techn. Hochschule. Prag.) Woy.

U. Susuki, *Über eine Proteïnverbindung des Arginins. Vorläufige Mitteilung.* E. Schulze hat (Ztschr. physiol. Ch. **25.** 360; C. **98.** II. 493) gefunden, dafs ein Eiweifskörper aus Coniferensamen viermal soviel Arginin bei der Spaltung lieferte, als die bisher daraufhin untersuchten Proteïnstoffe. Loew sprach hierzu die Vermutung aus, dafs der gröfsere Teil des abgespaltenen Arginins in fertig gebildetem Zustande in lockerer, etwa esterartiger Bindung mit dem Eiweifskörper verbunden sei, während der kleinere Teil erst unter Atomverschiebung bei völliger Spaltung des Eiweifskörpers entstehe. Vf. hat sich analog verhaltende Eiweifskörper aus japanischen Coniferen erhalten, aus Gingko biloba, Cryptomeria japonica, Pinus Thunbergi. Bei 5stündigem Kochen mit 0,5%iger HCl war mehr als die Hälfte des angewandten Eiweifskörpers gar nicht gel., von dem gel. N waren 85—90% durch Phosphorwolframs. fällbar, daher zweifellos ein Teil des Arginins in locker gebundener Form vorhanden., in einem Falle zu $^2/_3$ der Menge, die bei totaler Spaltung des Proteïnkörpers zu erhalten war.

Weiter hat Vf. beobachtet, dafs, während gewisse Pflanzen, wie Cucurbita, Brassica, Hordeum, überschüssig zugeführtes NH_3 in Asparagin verwandeln, die letzten beiden, oben genannten Coniferenarten dasselbe in organische Basen, hauptsächlich Arginin verwandeln, aus dem nach Bedarf Proteïn entsteht. (Chem.-Ztg. **23.** 658. 12/8. College of Agriculture Tokio.) Woy.

Thomas Osborne und **Georg Campbell**, *Die Proteïde der Linse.* (Nach dem Original bearbeitet von **V. Griessmayer.**) Vff. fanden, dafs die Linse die nämlichen Proteïde enthält, wie die Erbse (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **2.** 160; C. **99.** I. 937), nämlich Legumin, Vicilin, Legumelin und Proteose. Die Zus. derselben ergiebt sich im Durchschnitt aus zahlreich untersuchten Präparaten folgendermafsen: *Legumin*: 51,73 C; 6,89 H; 18,06 N; 0,40 S; 22,92 O. — *Vicilin*: 52,13 C; 6,99 H; 17,38 N; 0,17 S; 23,33 O. — *Legumelin*: 53,20 C; 6,82 H; 16,25 N; 0,98 S; 22,75 O. — *Proteose*: 50,17 C; 6,77 H; 16,81 N; 1,27 S; 24,98 O. — Es wurden mit W. ausgezogen und durch Dialyse gefällt aus der Linse 9,76% Proteïde mit 17,32% N, zum Zeichen, dafs die Substanz fast reines Globulin war. Wurde der Extrakt mit Baryt gegen Lackmus neutralisiert, so erhielt man bei der Dialyse 13,72% Globulin. Die wss. Linsenextrakte geben mit $CaCl_2$ u. $CaSO_4$ schwere Ndd., ll. in geringem Überschufs von $CaCl_2$ oder NaCl. Erbsenextrakte geben nur mit $CaCl_2$ schwache Ndd., mit $CaSO_4$ aber nicht. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **2.** 450—61.) Haefcke.

William Küster, *Spaltungsprodukte des Hämatins.* Durch Einw. von Natriumdichromat auf Hämatin in eisessigsaurer Lsg. bei Zimmertemperatur werden in kurzer Zeit 8 Atome Sauerstoff verbraucht, wobei bereits eine wesentliche Spaltung stattfindet. Durch Aufnahme von 12 Atomen Sauerstoff, die bei Zimmertemperatur nur äufserst langsam, bei 50—60° während eines Tages geschieht, wird das Hämatinmolekül vollständig gespalten. Es entstehen hierbei 40% desselben an ätherlöslichen Prodd. (hauptsächlich $C_8H_8O_5$, daneben $C_8H_9NO_4$), ca. 40% des eisenhaltigen, nur in Alkalien l. Körpers, der bei verschiedenen Verss. von wechselnder Zus. erhalten wurde; ferner etwas Kohlens. u. Ammoniak. Beim 2—3-tägigen Erhitzen im siedenden Wasserbade werden 20—22 Atome Sauerstoff aufgenommen; die Menge der ätherl. Prodd. steigt auf 48%, der eisenhaltige Körper verschwindet fast völlig, es entstehen

ferner Ammoniak, wesentliche Mengen Kohlensäure. Die Oxydation des Hämatins durch Ferricyankalium liefert ebenfalls $C_8H_8O_5$, wenn auch in geringer Menge. Das Hämatoporphyrin giebt bei der Oxydation mit Natriumdichromat in eisessigsaurer Lsg. die gleichen ätherlösl. SS., wie das Hämatin.

Wenn das Hämatin ein einheitlicher Körper ist, u. der Übergang in das Hämatoporphyrin quantitativ verläuft, so mufs das Hämatin symmetrisch gebaut sein, es mufs aus zwei gleichen, durch das Eisen zusammengehaltenen Teilen bestehen. Da das Hämatin und Hämatoporphyrin bei der oxydativen Spaltung dieselben 8 Atome Kohlenstoff im Molekül enthaltenden SS. in gleicher Menge geben, so zerfällt auch das Hämatoporphyrin wieder in zwei Komplexe mit 8 Kohlenstoffatomen. Das Hämatin enthält also vier Komplexe mit 8 Kohlenstoffatomen. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 1—33. 10/8. [21/6.] Tübingen. Physiol. chem. Inst.) SIEGFRIED.

William Küster und **Martin Kölle**, *Über Darstellung und Spaltungsprodukte des Hämatoporphyrins.* Durch Oxydation von 20 g Hämatoporphyrin (s. vorst. Ref.) wurden 5,8 g ätherlösl. Prodd. erhalten, welche bei der Reinigung 2 g $C_8H_8O_5$ und 2 g $C_8H_9NO_4$ gaben, wenn 12 Atome Sauerstoff in Rk. traten. Bei Verwendung von 8 Atomen Sauerstoff wurden 50°/₀ an ätherlösl. Rohs., die nur sehr geringe Mengen $C_8H_8O_5$ enthielt, gewonnen. — Bei der Darst. des Hämatoporphyrins durch Einw. von bromwasserstoffgesättigtem Eg. auf Hämin entsteht ein Nebenprodukt, welches sich beim Eingiefsen der eisessigsauren Lsg. in W. ausscheidet. Nach Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure, Auswaschen mit Salzs. und schliefslich mit W. bis zur Chlorfreiheit und Trocknen stellte es eine dunkel purpurn glänzende M. dar, die bei der Analyse auf die Formel $C_{32}H_{36}N_4O_5$ ziemlich gut stimmende Werte gab. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 34—39. 10/8. [21/6.] Tübingen. Physiol. chem. Inst.) SIEGFRIED.

S. Dzierzgowski, *Zur Frage „Über das krystallinische Fibrin“.* Steriles, namentlich phenolisiertes Serum von Pferden oder Rindern setzt nach mehrwöchentlichem Stehen einen geringen Nd. ab, der nach Vf. (Wratsch **1896**. Nr. 51) aus Eiweifsstoffen, vermutlich Fibrin, Fetten und Cholesterin besteht. L. MAILLARD (Bull. Soc. Chim. Paris **21**. 239; C. **99**. I. 849) behauptet, der Nd. sei krystallinisches Fibrin. Vf. beobachtet, dafs der krystallinische Teil des Nd. der Einwirkung von Verdauungssäften widersteht und aus Kalksalzen der Palmitins. und Stearins. besteht. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 65—72. 10/8. [25/6.] Petersburg. Lab. für die Darst. der Heilsera am Inst. f. exper. Medizin.) SIEGFRIED.

Martin Jacoby, *Über die Oxydationsfermente der Leber.* Leberbrei oxydiert Salicylaldehyd zu Salicyls. bei Ggw. von destilliertem W. in gleicher Weise, wie bei der von physiologischer Kochsalzlsg., und zwar gleichgültig, ob mit Chlf. gesättigt oder nicht. Geringe Mengen Chlf. steigern die Wirkung des Oxydationsfermentes. Geringe Mengen von Soda beeinträchtigen die Oxydation des Salicylaldehyds, bei 0,7°/₀ Soda werden nur noch Spuren oxydiert. Temperatur von 75° zerstört das Oxydationsferment noch nicht, wohl aber von 100°. Nicht wurden oxydiert durch Leberbrei Natriumsulfit, Natriumacetat, Stearins. Aus Palmitins. wurde k e i n Zucker gebildet im Gegensatz zu der Behauptung von WEISS (Ztschr. physiol. Ch. **24**. 542; C. **98**. I. 898). Kalbsleber zerstört nicht Harns., wohl aber Hundeleber. Arabinose wurde in geringem Mafse durch Leberbrei oxydiert. — Da eine gröfsere Anzahl von Substanzen, die im Tierkörper oxydiert werden, durch Leberbrei nicht oxydiert werden, während dieser wieder andere Körper oxydiert, sind verschiedene Oxydationsvorgänge im Tierkörper anzunehmen. (VIRCHOW's Arch. **157**. 235—80. 10/8. Berlin. Chem. Lab. d. Pathol. Inst.) SIEGFRIED.

K. H. Giertz, *Zur Kenntnis der Pseudonukleïne.* KRAWKOW (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **40**. 195; C. **98**. I. 261) giebt an, dafs sowohl die echten Nukleïne, als

die Pseudonukleïne in Barytwasser unl. sind. Diese Angaben stehen im Widerspruch zu der von HAMMARSTEN beobachteten Löslichkeit der Pseudonukleïne in Barytwasser. Das aus Caseïn durch Verdauung mit Pepsinsalzs. dargestellte Pseudonukleïn erwies sich ll. in Barytwasser; in der Lsg. des Pseudonukleïns in Barytw. tritt jedoch rasch eine Zers. ein, so daſs nach einiger Zeit das Pseudonukleïn durch Salzs. nicht mehr gefällt werden kann. Hingegen bestätigt Vf. die Unlöslichkeit der echten Nukleïne aus Leber, Milz, Niere, Thymus und Pankreas in Barytwasser. Das aus dem Vitellin des Eidotters durch Pepsinverdauung dargestellte Pseudonukleïn ist ebenfalls ll. in sehr verd. Barytwasser, unl. jedoch in kalt gesättigtem Barytwasser, da dieses sofort eine Zers. bewirkt. Das verschiedene Verhalten der echten Nukleïne und Pseudonukleïne läſst sich zur Trennung beider verwenden.

Auch die LIEBERMANN'schen Pseudonukleïne, die durch Metaphosphorsäure erhaltenen Eiweiſsfällungen, sind in Barytwasser ll. Daſs jedoch die LIEBERMANN'schen Pseudonukleïne nicht als Nukleïne, sondern nur als Eiweiſssalze der Metaphosphors. aufzufassen sind, geht daraus hervor, daſs bei der Dialyse ihrer Lsgg. Phosphors. ins Dialysat übergeht, und daſs nach Sättigen ihrer Lsgg. mit Ammonsulfat im Filtrate vom Eiweiſsnd. Phosphors. nachweisbar ist. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 115—22. 10/8. [30/6.] Upsala. Med.-chem. Lab.) SIEGFRIED.

P. Süſs, *Albumin in der Zelle der Bienenkönigin.* Auf dem Grunde einer Weiselzelle war eine gelblich weiſse, etwas durchscheinende, salbenartige Masse abgelagert, reichlich 1 g, welche sich als Albumin herausstellte. (Pharm. Centr.-H. **40**. 458. 27/7.) WOY.

A. Klett, *Albumin in der Zelle der Bienenkönigin.* Zu dem gleichnamigen Artikel von SÜSS (siehe vorst. Referat) bemerkt Vf., daſs das Vorkommen von Albumin in der Zelle der Bienenkönigin schon längst bekannt ist. Die Zelle der Königin unterscheidet sich von denen der Arbeitsbienen nur darin, daſs sie mehr Eiweiſs enthält. Das Albumin stammt vom Chylus und wird ausgebrochen. Bis zum 4. Tage ist jede Made gleich, und diejenige, die dann mehr Albumin erhält, wird Königin. Es kann also durch Zufuhr von Albumin jede zur Königin gemacht werden, es entwickelt sich dadurch das Ovarium, während durch weniger reichliche Zufuhr von Albumin die Geschlechtsorgane zurückbleiben, und sich Arbeitsbienen bilden. (Pharm. Centr.-H. **40**. 502. 17/8. Basel.) WOY.

H. Landolt, *Über das Melanin der Augenhäute.* Das Pigment ist ein amorphes, dunkelbraunes Pulver, unl. in W., A., Ä., Chlf., Bzl., Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Chloralhydrat. C = 53,74%, H = 5,3%, N = 12,5%, Asche = 1,9%. Die Asche enthielt Eisen in geringer Menge. Da der Eisengehalt des Pigmentes sicher unter 0,01% bleibt, ist das Eisen nicht als Bestandteil des Pigmentes anzusehen, weshalb dieses nicht mit dem Hämatin in näherer Beziehung steht. Die Elementarzusammensetzung unterscheidet sich auch wesentlich von der des Hämatoporphyrins. Vielleicht geht das Augenpigment aus der chromogenen Gruppe des Eiweiſses hervor. — Verss., durch peptische Verdauung in den Pigmentkörnern Eiweiſs nachzuweisen, ergaben negatives Resultat, während durch Kochen mit Salzs. in geringer Menge ein die Rk. von MILLON gebender Körper erhalten wurde. Jedenfalls lieſs sich ein Stroma in den Pigmentkörnern nicht nachweisen. — Durch die Kalischmelze wurde aus dem Pigment Indol gebildet. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 192—210. 10/8. [6/7.] Straſsburg. Physiol.-chem. Inst.) SIEGFRIED.

Johann Okerblom, *Die Xanthinkörper der Nebennieren.* Nach dem Verf. von KRÜGER und SALOMON (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 350; C. **99**. I. 209) wurden aus 8 g Xanthinsubstanzen, welche aus 7,8 g frischer Nebennieren gewonnen waren, isoliert: Xanthin, Heteroxanthin, 1-Methylxanthin, Epiguanin, Adenin, Hypoxanthin u.

Paraxanthin. Die Hauptmenge der Xanthinkörper der Nebenniere bildet Xanthin, dann folgen das 1-Methylxanthin, das Hypoxanthin, das Epiguanin und das Adenin. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 60—64. 10/8. [25/6.] Petersburg. Lab. v. NENCKI.) SIEGFR.

Fr. Kutscher, *Über das Antipepton. Mitteilung III.* (Vgl. Ztschr. physiol. Ch. **25**. 194; C. **98**. II. 438 und Ztschr. physiol. Ch. **26**. 110; C. **98**. II. 1209.) Vf. isoliert aus dem von ihm BALKE's Antipepton genannten Prod. Lysin als Pikrat u. Glutaminsäure. Das Nitrat einer bisher unbekannten Base, das Vf. früher (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 110; C. **98**. II. 1209) erhalten hat, ist das Nitrat eines optisch-inaktiven Arginins. Es krystallisiert wasserfrei in kleinen, glänzenden, klaren, vierseitigen Säulen oder Tafeln, die häufig zu kleinen Drusen vereinigt sind. 5,8 Teile sind in 100 Tln. W. l. F. 211° unter Zers. — Gegen den Einwand des Referenten (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 335; C. **99**. I. 259) macht Vf. geltend, daſs seine Ausbeuten an Antipepton nicht höher sind, als nach den Angaben KÜHNE's zu erwarten wäre. — Nach Vf. ist der Name Antipepton, der nach der Theorie KÜHNE's die Widerstandsfähigkeit der biuretgebenden, bei der trytischen Verdauung entstehenden Substanz ausdrückt, nicht gerechtfertigt, da nach seinen Verss. die Biuretreaktion bei intensiver tryptischer Verdauung bis auf eine Spur verschwindet. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 88—97. 10/8. [28/6.] Marburg. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

E. Zunz, *Über den quantitativen Verlauf der peptischen Eiweiſsspaltung.* Die Methode der fraktionierten Fällung mit Zinksulfat (Ztschr. physiol. Ch. **27**. 219; C. **99**. II. 59) eignet sich zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Fraktionen durch Ermittelung des N-Gehaltes. — Versuche mit krystallisiertem Serumalbumin. Nach zweistündiger Verdauung waren verhältnismäſsig viel primäre Albumosen gebildet; ihre Menge nimmt gegen die achte Stunde schnell, dann sehr langsam ab. Am dritten Tage sind nur noch sehr geringe Mengen derselben vorhanden. Die Deuteroalbumose A nimmt nach zweistündiger Verdauung schnell zu und erreicht das Maximum nach vier Stunden, worauf ihre Menge rasch absinkt und nach 48 Stunden verschwunden ist. Die Deuteroalbumose B ist schon in der zweiten Stunde reichlich gebildet, nimmt in der vierten Stunde bedeutend ab und erreicht in der achten Stunde ein zweites Maximum, um wieder abzunehmen und nach drei Tagen fast vollständig zu verschwinden. Die Deuteroalbumose C ist in der zweiten Stunde nur in geringen Mengen vorhanden, dieselben wachsen sehr langsam bis zur 24. Stunde, von da sinken sie sehr langsam ab, verschwinden aber nicht. Die den verschiedenen Fraktionen zukommenden Maxima fallen also nicht zusammen. Auſser den durch Zinksulfat nicht fällbaren Peptonen entstehen Substanzen, welche die Biuretrk. nicht geben, welche teils durch Phosphorwolframs. fällbar, teils nicht fällbar sind. Die Peptone bilden sich schon nach einstündiger Verdauung und bleiben bis zum Ende der Verdauung bestehen. Ferner waren bis zu 2°/₀ des Gesamtstickstoffs ansteigende Mengen von Stickstoff entstanden, der sich mit Magnesiumoxyd als Ammoniak überdestillieren lieſs.

Versuche mit Caseïn. Die erhaltenen Resultate entsprechen im allgemeinen den beim Serumalbumin gewonnenen, die Verdauung des Caseïns geschieht langsamer als die des Serumalbumins. Die Deuteroalbumose C war jedoch schon nach vierstündiger Verdauung in gröſserer Menge vorhanden, als Deuteroalbumose A, erreichte mit A zu gleicher Zeit das Maximum und sank dann schnell ab, fand sich aber nach 72 Stunden in gröſserer Menge als A vor. Bei der Verdauung des Caseïns wurden nicht wie bei der des Serumalbumins zwei Maxima für die Deuteroalbumose B beobachtet. Auch bei der Caseïnverdauung entstehen geringe Mengen Ammoniaks oder von stickstoffhaltigen Verbb., welche Stickstoff bei der Destillation mit Magnesiumoxyd als Ammoniak abspalten.

Versuche mit krystallisiertem Eieralbumin und mit Serumglobulin.

Die Verss. mit Eieralbumin ergaben sehr ähnliche Resultate wie die mit Serumalbumin. Vor dem Auftreten des Acidalbumins sind schon Spuren von primären Albumosen nachweisbar, was der Annahme widerspricht, daſs die primären Albumosen aus dem Acidalbumin hervorgehen. Während das krystallisierte Eieralbumin noch langsamer als das Casein aufgelöst wird, löst sich das Serumglobulin fast ebenso schnell wie das Serumalbumin auf. Die Deuteroalbumose B. hat auch beim Serumglobulin nur ein Maximum. — Während nach den Verss. der Vf. die Peptone sekundär entstehen, scheinen sich eine gröſsere Anzahl von Albumosen primär zu bilden. (Ztschr. physiol. Ch. **28.** 132—73. 10/8. [6/7.] Straſsburg. Physiol. chem. Inst.) SIEGFRIED.

H. Lührig, *Die relative Verdaulichkeit einiger Nahrungsfette im Darmkanal des Menschen.* II. *Palmin.* In Fortsetzung seiner Verss. (S. 215) prüfte Vf. die Verdaulichkeit des Handelsprod. Palmin, welches nach einem geheim gehaltenen Verf. gereinigtes Fett der Kokospalme, Cocos nucifera L., ist. Palmin hat F. 25°, E. 22,4°, Jodzahl 7,27, Verseifungszahl 260,7, REICHERT-MEISSL'sche Zahl 7,85, Refraktion bei 40° 35,1. Die unl. Fettss. haben F. 25—25,3°, E. 22,8°, Jodzahl 6,9, Verseifungszahl 271,1, Refraktion 18,1.

Mit Palmin wurden zwei Verdauungsverss. von 3 und 4 Tagen angestellt. Die Nährstoffbilanz wird wiederum genau mitgeteilt. Die Verdauung verlief ohne Störung, sie schwankte an den einzelnen Versuchstagen von 94,38—98,04°/₀, sie war im Durchschnitt der ersten Periode 97,31°/₀, der zweiten 95,50°/₀. Auch hier hält Vf. die als nicht verdautes Fett in Rechnung gestellte Fettsubstanz des Kotes nicht für unverdautes Palmin, sondern für Stoffwechselprodd. Unter Berücksichtigung dessen dürfte Palmin als ebenso absolut verdaulich angesehen werden, wie Butter und Margarine. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **2.** 622—32. August. Chem. Untersuchungsamt der Stadt Altona.) WOY.

E. Roos, *Untersuchungen über die Schilddrüse.* Stoffwechselverss. an Hunden mit menschl. Schilddrüsen von verschiedenem Jodgehalte derjenigen ergaben eine erheblich stärkere Einw. der jodreicheren Substanz auf den Stoffwechsel sowohl in bezug auf die N-Ausscheidung, wie auf die Gewichtsverminderung. Bei Verfütterung von Hundeschilddrüsen wirkte die jodfreie Drüsensubstanz nicht, während die künstlich mit Jod gesättigte Schilddrüse in derselben Menge recht erheblich den Stoffwechsel beeinfluſste. Die Wirksamkeit der Schilddrüsensubstanz auf den Stoffwechsel wird also allein durch die organische Jodverbindung, deren wirksamen Kern das Jodothyrin bildet, bedingt. Das Gleiche gilt von der Wirksamkeit auf den parenchymatösen Kropf.

Die Jodbestimmungen der Schilddrüsen einer groſsen Anzahl von Tieren ergaben einen wesentlichen Unterschied im Jodgehalte der Fleisch- und Pflanzenfressern, indem letztere, welche mit der Nahrung Jod in gröſseren Mengen als erstere aufnehmen, einen viel gröſseren Jodgehalt in den Schilddrüsen besitzen. (Ztschr. physiol. Ch. **28.** 40—59. 10/8. [22/6.] Freiburg i. B. Chem. Lab. d. med. Fakultät.) SIEGFRIED.

Rudolf Cohn, *Zur Frage der Zuckerbildung aus Eiweiſs.* Um zu prüfen, ob bei der Zuckerbildung aus Eiweiſs im Tierkörper der Leucinkomplex des Eiweiſsmoleküls verwendet wird, was allein durch Oxydation, Abspaltung der Amidogruppe und Reduktion geschehen könnte, hat Vf. an Kaninchen nach einer vorausgehenden Hungerperiode Leucin gefüttert und in der Leber beträchtliche Mengen Glykogens gefunden. Diese Verss. sprechen also für eine Zuckerbildung aus Leucin. (Ztschr. physiol. Ch. **28.** 211—18. 10/8. [7/7.] Königsberg i. Pr. Lab. f. Pharmakologie und med. Chemie.) SIEGFRIED.

Olof Hammarsten, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Fibrinbildung.* Wie Vf. früher (Ztschr. physiol. Ch. **22.** 333; C. **97.** I. 107) gezeigt hat, sind die durch Oxalat

fällbaren Kalksalze für die Umwandlung des Fibrinogens in Fibrin durch das Fibrinferment ohne Bedeutung und bei der B. des Fibrins findet keine Kalkaufnahme statt. Es ist jetzt gelungen, fast kalkfreies Fibrinogen (0,006% CaO) und ebensolches Fibrin (0,007% CaO) darzustellen. Dieser geringe Kalkgehalt zeigt deutlich, dafs das Fibrin keine Kalkverb. ist, denn anderenfalls würde sich aus dem Kalkgehalte ein Molekulargewicht von mehr als 800000 berechnen. Trotzdem wirken aber lösliche Kalksalze beschleunigend auf die Fibrinbildung. Chlorcalcium übte auch in Lsgg. von reinem Fibrinogen und Fibrinferment gerinnungsbeschleunigend; während es die Menge des gebildeten Faserstoffes nicht beeinflufste.

Schmiedeberg (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **39**. 1; C. **97**. I. 1062) erklärt den Vorgang der Fibrinogengerinnung durch folgende Gleichung:

2 Fibrinogen + Wasser = Fibrin + Fibringlobulin.

Dem widerspricht der Umstand, dafs Vf. in früheren Arbeiten 61—94% des angewendeten Fibrinogens an Fibrin wiederfand. Überdies beweisen die neuen Verss. des Vf.'s die Unrichtigkeit der Auffassung Schmiedeberg's, da bei Abwesenheit von Chlorcalcium 72,24—81,73% des Fibrinogens bei Ggw. von Chlorcalcium 75,98—82,6% Fibrin gebildet wurden. — Reye teilt in seiner Inauguraldissertation (Strafsburg **1898**) mit, dafs durch fraktionierte Ausfällung des Blutplasmas mit Ammoniumsulfat ein Nd., der aus Fibrinogen besteht, erhalten wird und bezweifelt die Richtigkeit der Unterss. des Vf.'s über das Fibringlobulin, ohne den durch Ammonsulfat erhaltenen Nd. näher zu untersuchen. Vf. findet, dafs dieser aus Pferdeblutserum dargestellte Nd. ein Gemenge von verschiedenen Eiweifskörpern ist und regelmäfsig Fibringlobulin enthält. Das Fibringlobulin sieht Vf. entsprechend seinen früheren Behauptungen nicht als ein Spaltungsprod. des Fibrinogens sondern als einen umgewandelten Rest des in Lsg. gebliebenen Fibrins an, denn die Mengen des ausgeschiedenen Fibrins schwanken beträchtlich.

Weil unter günstigen Umständen 80 oder 90% des Fibrinogens als Fibrin erhalten werden, ist die Fibrinbildung eher als ein der Hitzegerinnung der Eiweifsstoffe analoger Vorgang als eine hydrolytische Spaltung anzusehen. Ebenso wenig ist es bis jetzt bewiesen, dafs die Labgerinnung ein Vorgang ist, bei der hydrolytische Spaltungen stattfinden. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 98—114. 10/8. [30/6.].) Siegfried.

J. W. Mallet, *Die physiologische Wirkung von Kreatin und Kreatinin und ihr Wert als Nahrungsmittel.* Versuche am Menschen ergaben, dafs fast das gesamte Kreatin in Form von Kreatinin u. letzteres unverändert im Urin ausgeschiden wird. Die Fäces enthalten nichts von beiden Basen. Die Basen dienen also nicht zum Aufbau von Proteïden. Sie sind aber auch nicht Zwischenprodd. der Umwandlung von Eiweifs in Harnstoff. Man könnte allerdings einwenden, dafs die im Organismus entstandenen Fleischbasen der Umwandlung in Harnstoff unterliegen, dafs aber die Harnstoffbildung zu langsam erfolge, um auch die von aufsen eingeführten Basen zu ergreifen. Gegen die Annahme aber, dafs die Harnstoffbildung langsam erfolge, spricht die grofse Menge des täglich gebildeten Harnstoffs. Auch ist es nicht wahrscheinlich, dafs die im Muskel entstandenen Basen leichter der Umwandlung in Harnstoff unterliegen, als die von aufsen eingeführten Basen. Jedenfalls ist Fleischextrakt, abgesehen von seinem geringen Gehalt an Proteïden, ganz ohne Nährwert. Man begeht keinen grofsen Fehler, wenn man für die Nährwertbestimmung von Fleischpräparaten vom Stickstoffgehalt ausgeht. Die physiologische Wirkung von Kreatin u. Kreatinin ist weit schwächer, als gewöhnlich angenommen wird. (Bulletin 66 U. S. Dep. of Agric.; Chem. News **80**. 43—45. 54—56. 69—71. 77—78. 28/7. 4/8. 11/8. 18/8.) Bodländer.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Georg Frank, *Über Desinfektion durch Dämpfe.* Die früher vornehmlich als Desinfektionsmittel benutzten Tinkturen, Essenzen, Öle, Balsame wirkten nur desodorisierend, nicht desinfizierend. Auch die Dämpfe von SO_2, Br, Cl üben nur eine geringe und unsichere Wirkung aus. Nach den von der Stadt Paris angestellten Verss. hat auch Formaldehyd gasförmig angewendet nur eine oberflächliche Wirkung. Das beste dampfförmige Desinfektionsmittel ist immer noch der gesättigte Wasserdampf bei 100° und mehr. Leider würde seine Anwendung gewisse Objekte gleichzeitig völlig unbrauchbar machen, so Häute, Felle, Leder und tierische Rohhaare. Gerade diese Prodd. müssen aber der Milzbrandgefahr wegen sicher desinfiziert werden können.

Für tierische Rohhaare ist die Frage der dampfförmigen Desinfektion besonders wichtig geworden, speziell für Schweineborsten, an denen die Desinfektion womöglich noch an den fest verschnürten Originalbunden vorgenommen werden sollte. Die zu ihrer Desinfektion vom Reichskanzler erlassenen Bestimmungen, Desinfektion durch einhalbstündige Einw. strömenden Wasserdampfes mit 0,15 Atmosphäre Überdruck, oder $^1/_4$stündiges Kochen in 2%iger $KMnO_4$-Lsg. und nachfolgendes Bleichen mit 3—4%iger SO_2 oder endlich mindestens zweistündiges Kochen in W., schädigen die Rohhaare. Vf. hat sich mit dem Problem sicherer Desinfektion ohne Schädigung der Haare beschäftigt und gefunden, daſs die Dämpfe von konz. Essigs. in einem geschlossenen Gefäſs und einer Verpackung, welche diejenigen der Originalbunde an Dichte noch übertraf, Milzbrandsporen in 5 Minuten tötet, 75%ige Essigs. wirkt auch noch, nicht aber schwächere SS. Die Dämpfe von Holzessig wirken, obwohl sie nur 12—13% Essigs. enthalten, eben so kräftig wie Eg. Bei dreistündiger Einw. wurden auch die widerstandsfähigsten Milzbrandsporen vernichtet. Auf dem Kreosotgehalt des Holzessigs kann nach Verss. diese Wirkung nicht beruhen. Das als Leichtöl bezeichnete erste Destillationsprod. der Holzverkohlung übt eine recht kräftige, in $^3/_4$ Stunden beendete Desinfektion aus. Das Leichtöl ist leider nicht gleichmäſsig, dieselbe Fabrik lieferte einmal sehr gut wirkendes, ein anderes Mal dagegen völlig versagendes Leichtöl, diesem Prod. fehlt also die nötige Zuverlässigkeit. Acetaldehyd ist ein sehr starkes Desinfektionsmittel, schädigt aber die Haare. Spiritusvorlauf bedarf zur sicheren Vernichtung der Milzbrandsporen mindestens 4 Stunden, bei Zusatz von Formaldehyd u. Anwendung groſser Mengen nur $^3/_4$ Stunden. Formaldehyd in W. wirkt dagegen lange nicht so günstig. Zur sicheren Desinfektion von Tierhaaren gegen Milzbrandsporen bieten sich somit drei Mittel, Holzessig, Spiritusvorlauf und Formaldehyd-Spiritusvorlauf, das letzte Mittel ist am empfehlenswertesten. (Z. öffentl. Ch. **5**. 340—46. 15/8. [3/6.] Wiesbaden.) Woy.

H. Herzfeld, *Über die Reinigung der städtischen Abfallwässer vermittelst Kalk.* Vf. bestreitet die Richtigkeit der von Kohlmann (S. 317) mitgeteilten Verss., wonach 10 ccm einer 0,2%igen NaCl-Lsg. mit 5 ccm starkem Kalkw. beim Durchleiten von CO_2 nicht die geringste Trübung giebt. Kohlmann hat offenbar einen zu starken CO_2-Strom eingeleitet und sofort Dicarbonat gebildet. Hiermit sind auch die an den Vers. geknüpften theoretischen Betrachtungen hinfällig. (Z. öffentl. Ch. **5**. 308. 30/7. [6/7.] Berlin.) Woy.

W. L. A. Warnier, *Beiträge zur Kenntnis des Kaffees.* Vf. hat im Kolonialmuseum zu Harlem auf Java kultivierte Sorten von Liberiakaffee untersucht. Bei der Unters. wurde Pulver von 26 Siebmaschen auf 1 qcm angewandt. Das wss. Extrakt wurde durch 5 Minuten langes Kochen mit destilliertem W., das alkoh. durch halbstündiges Kochen mit 96%igem A. am Rückfluſskühler erhalten. Der Säure-

gehalt der Extrakte wurde durch Titration mit $^1/_{50}$ n. Lauge festgestellt. Bei der Coffeïnbestimmung wurde von den drei angewandten Methoden VAN ROMBURGH, VAN LEDDEN-HÜLSEBOSCH und GEORGES die erste bevorzugt. Die Kaffeesorten zeigten 27,0—32,9, im Mittel 30,0 % wss. Extrakt mit 13,9—33,4 ccm n.-Alkaliverbrauch für 100 g Kaffee berechnet; 16,6—19,9 % alkoh. Extrakt mit 6,6—11,8 ccm n.-Alkaliverbrauch, 12,3—16,5, im Mittel 15,0 % Fett, 1,00—1,48, im Mittel 1,19 % Coffeïn; 3,74—4,30, im Mittel 4,00 % Asche. In der Asche waren enthalten 7,87 bis 12,37 % Phosphors. und 63,8—79,9 % Kali.

Gute Sorten des Grofshandels aus dem Jahre 1898 lieferten folgende Zahlen:

	Ungebrannt Malang Prozente	Gebrannt Malang Prozente	Ungebrannt Liberia Prozente	Gebrannt Liberia Prozente
Wässeriges Extrakt . .	33,52	27,40	35,16	34,17
Alkoh. Extrakt	19,38	16,12	18,62	17,27
Stickstoffgehalt	2,83	2,77	2,73	2,89
Coffeïn	1,16	1,57	1,59	2,19
Cellulose	28,75	20,47	26,68	15,32
Pentosen	5,14	3,15	5,01	2,44
Asche	4,46	4,83	4,02	4,37
Wasser	11,24	5,64	11,40	3,98

(Pharm. Weekbl. **1899.** Nr. 13 durch Apoth.-Ztg. **14.** 485. 16/8.) WOY.

H. Droop Richmond, *Zusammensetzung von Milch und Molkereiprodukten.* 1898 wurden im Laboratorium der Aylesbury Dairy Company 36399 Proben, davon 29707 Milchproben untersucht. 14135 Proben der durch die Eisenbahn direkt von den Gütern kommenden Milchlieferungen hatten folgende Durchschnittszahlen:

	D.	Trockensubstanz Prozente	Fett Prozente	Fettfreie Trockensubstanz Prozente
Morgenmilch	1,0322	12,53	3,63	8,90
Abendmilch	1,0318	12,94	4,04	8,90
Mittel	1,0320	12,73	3,83	8,90

Die fettfreie Trockensubstanz begann in diesem Jahre wiederum im Juli zu fallen, stieg aber nicht im September, sondern erst im Oktober, ähnlich wie 1893, was auf den trockenen Sommer zurückzuführen sein dürfte. 50 über das ganze Jahr verteilte und eingehender untersuchte Milchproben gaben die nachstehenden Mittelwerte, während fünf aus demselben Stalle stammende Proben sich abnorm verhielten, wie aus den an dritter Stelle gegebenen Mittelzahlen derselben zu ersehen ist:

	D.	Trockensubstanz	Fett	Milchzucker	Stickstoffsubstanz	Asche	Fettfreie Trockensubstanz Prozente
Morgenmilch	1,0325	12,32	3,44	4,71	3,43	0,74	8,88
Abendmilch	1,0322	12,71	3,90	4,69	3,39	0,73	8,81
Fünf Proben	1,0290	12,45	4,26	3,78	3,60	0,81	8,19

Die Erniedrigung der fettfreien Trockensubstanz ist demnach nur durch einen Mindergehalt von Milchzucker bedingt.

Die VIETH'sche Formel des Verhältnisses von Zucker, Stickstoffsubstanz und Asche, 13:9:2, bestätigte sich in hohem Grade, da gefunden wurde 12,9:9,3:2. Nach einer von STORCH (The Analyst **22.** 197; C. **97.** II. 667) über die Beschaffenheit der Milchkügelchen aufgestellten Hypothese sollen diese hüllenartig von einer besonderen Art Eiweifskörper, „Mucoid", umgeben sein, die frei von Milchzucker ist. Wäre diese Ansicht richtig, so müfste Sahne weniger Milchzucker enthalten, als die ursprünglich Milch, und der Unterschied müfste sich gegen Magermilch noch vergröfsern. Bei einer diesbezüglichen Unters. wurden aber, auf dieselbe Menge fettfreier Trockensubstanz berechnet, gefunden in Sahne 3,47%, in Magermilch 3,49% Milchzucker, während nach STORCH für letztere 2,90% hätten gefunden werden müssen. Dieses Ergebnis spricht wieder gegen die STORCH'sche Hypothese.

Die untersuchten Butterproben hatten folgende Wassergehalte und Refraktometeranzeigen bei 35° C.:

Butter	Höchst Prozente	Niedrigst Prozente	Mittel Proz.	Höchst Prozente	Niedrigst Prozente	Mittel Proz.
Frische englische . . .	14,41	11,96	13,21	} 47,2	44,9	46,0
Gesalzene englische . .	14,29	12,27	13,22			
Frische französische . .	18,72	13,13	15,48	46,1	44,6	45,4
Gesalzene dänische . .	15,62	9,97	13,32	46,0	45,1	45,6

Eine auf den Kanalinseln hergestellte Butter hatte die Refraktometeranzeige 43,8°, die niedrigste bisher vom Vf. beobachtete, und die REICHERT'sche Zahl 15,8. Zentrifugenschlamm enthielt:

Erhalten Prozente	Trockensubstanz Prozente	Fett Prozente	Trockensubstanz aus der Milch Prozente	Anderes Nichtfett Prozente	Asche Prozente	P_2O_5 Prozente
0,029	29,2	1,3	7,2	17,5	3,2	1,28
0,031	27,5	4,1	7,4	13,7	2,3	0,94
0,036	26,4	3,9	7,5	12,8	2,2	0,91

(The Analyst **24.** 197—201. August. [12/4.].) WOY.

Balland, *Über das koagulierte Gluten und die stickstoffhaltigen Substanzen der Mehle.* Vf. hat eine Reihe analoger Verss. mit dem koagulierten Gluten angestellt, wie er sie früher bereits mit dem feuchten Gluten (C. r. d. l'Acad. des sciences **119.** 566; C. **94.** II. 895) ausgeführt hat. Mit der Hand fest ausgeprefstes Gluten wurde gewogen, 10 Minuten lang in sd. W. gelegt, auf einem Tuch an der Luft getrocknet, gewogen, während 24 Stdn. bei 100° getrocknet und von neuem gewogen. Es ergab sich, dafs die Glutene, die in sd. W. gelegen hatten, eine ziemlich gleichmäfsige Hydratation erlangten, indem sie mehr oder weniger W. verloren. Bei gut konservierten Mehlsorten von normaler Acidität betrug dieser Verlust 10—26%, bei alten Mehlen mit erhöhter Acidität erreichte er nur selten 10%. Das Gluten der ersteren, welches vor der Koagulation häufig 66—71% W. zurückhielt, that dies in koaguliertem Zustand nur noch in einer Menge von 60—63%. Bei den alten Mehlen schwankt die Hydratation vor und nach der Koagulation weniger bedeutend (60—64% vorher und 57—61% nachher).

Die Bestimmung des Glutens in koaguliertem Zustande bietet daher mehr Garantien, wie die in feuchtem Zustande. Die Bestimmung in trockenem Zustande ist immerhin nicht ohne Mängel. Das trockene Gluten besitzt eine sehr verschiedenartige Zus. In den längere Zeit gewaschenen Glutenen fällt die Menge der N-haltigen

Substanz selten auf 90% herab, bei abgekürzten Waschungen sinkt sie unter 80%. Die Zus. der mit sd. W. behandelten Glutene unterscheidet sich nicht merkbar von der derselben Glutene, welche diesem Verf. nicht unterworfen sind. — Trockenes Gluten stellt nicht die reine N-haltige Substanz vor, andererseits repräsentiert es nicht die Gesamtmenge der in den Mehlen enthaltenen, unl. N-haltigen Substanz, denn ein Teil der letzteren wird immer während der Extraktion des Glutens mit der Stärke weggewaschen.

Das Gluten verändert sich mit dem Alter der Mehle, es verliert die Fähigkeit, zusammenzuballen und wird dann in bedeutender Menge bei den Waschungen mit fortgespült. Die Glutene der gut gebeutelten Mehle, also solcher, die vom Fett, den mineralischen Bestandteilen u. der Cellulose befreit sind, enthalten die gröfste Menge N, welch' letztere in den alten Mehlen, in denen die Fettsubstanz mehr oder weniger umgewandelt ist, noch steigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 312—14. [31/7.*].)

Düsterbehn.

Otto Korn, *Tuberkelbacillenbefunde in der Marktbutter.* Vf. hat von 17 Butterproben verschiedener Herkunft durch den Tiervers. 4 (23,5%) gefunden, welche virulente Tuberkelbacillen enthielten. (Arch. Hyg. **36**. 57—65. Hyg. Inst. Freiburg i/B.)

Proskauer.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. Autenrieth, *Über das Vorkommen von Jod im Cuprit und Malachit.* Nachdem Vf. schon früher einmal einen jodhaltigen Malachit in den Händen gehabt hatte, dann aber in einer grofsen Reihe von Malachiten Jod nicht nachweisen konnte, ist er jetzt in Besitz von Cuprit u. Malachit aus Neu-Südwales gekommen, welche fast alle jodhaltig sind. Zum Nachweis des Jods bringt Vf. das höchst fein gepulverte Mineral, 10—20 g Cuprit oder 2—6 g Malachit, in einen Nickeltiegel, giebt die 3—4-fache Menge aus Metall hergestellten NaOH zu u. so viel W., dafs das Natron sich beim Erwärmen völlig l. Die Mischung wird zur Trockne eingedampft, zum Schm. gebracht, dann wiederholt mit W. ausgekocht. Das gesammelte Filtrat wird mit 10 oder 20 ccm Chlf., sowie einigen Tropfen einer 1%igen Natriumnitritlsg. versetzt, unter guter Kühlung mit 20%iger Schwefels. angesäuert und tüchtig geschüttelt. In einem gleichen Glascylinder giebt man zu der gleichen Menge Chlf. einige Kubikzentimeter gesättigter Glaubersalzlsg., etwas Natriumnitritlsg. und tropfenweise eine KJ-Lsg., die im Kubikzentimeter 0,0001 g Jod enthält, bis die Färbungen des Chlfs. gleich sind. Die KJ-Lsg. wird durch Lösen von 1,31 g KJ in 100 ccm u. Verdünnen von 10 ccm davon zu 1 l erhalten. Das käufliche NaOH, sowie rauchende Salpeters. sind nicht brauchbar, da sie meist Jod enthalten. In manchen Fällen genügte zum Jodnachweis Erhitzen des fein gepulverten Minerals mit der doppelten Menge Braunstein in einem Kaliglasrohr, wobei violette Dämpfe u. Sublimationen in dem kälteren Teil das Jod anzeigen.

Die jodhaltigen Mineralien waren völlig frei von Silber und Brom, einige enthielten Chlor, aber nur in Spuren. Der Cuprit ging mit verd. Mineralss., Weins. oder NH_3 fast völlig in Lsg., ohne dafs in dieser Lsg. Jod auch nur in Spuren nachweisbar gewesen wäre. Das gesamte Jod fand sich vielmehr in dem geringen unl. Rückstand. Da der Cuprit auch bei direktem Glühen Jod nicht abgiebt, so dürfte das Jod in ihm sicher als Kupferjodür enthalten sein. Die Malachite geben schon bei gelindem Glühen Jod ab, und die jodhaltige Kupferverb. wird durch SS. gel. In ihnen dürfte das Jod als Kupferoxyjodid, CuJ—OH, vorhanden sein. Malachit enthielt 0,15% J, Cuprit 0,002—0,0134%. (Chem.-Ztg. **23**. 626—27. 2/8.) Woy.

C. Ochsenius, *Über das Vorkommen von Jod in Cuprit und Malachit.* An-

knüpfend an die Mitteilung von AUTENRIETH (vorst. Ref.) weist Vf. auf ähnliche Jodvorkommen in Südamerika hin. Hier dürften es konz. Mutterlaugenreste gewesen sein, die bei Hebung der Anden abströmten, wobei die Jodsalze als die leichtlöslichsten am tiefsten gelangten. Ähnlich werden auch in Neu-Südwales Mutterlaugen das Jod geliefert haben. Vf. hat diese Verhältnisse bereits 1887 in seinem Buche: „Die Bildung des Natronsalpeters“ besprochen. (Chem.-Ztg. **23**. 669. 16/8.) WOY.

Anton Abt, *Über die magnetischen Eigenschaften des Hämatits.* Es wurde festgestellt, daſs Hämatit einen bedeutenden remanenten Magnetismus annehmen kann, dessen Moment sich zu dem des Magnetits und des Stahls wie 1 : 1,374 : 3,808 verhält. Hervorzuheben ist aber, daſs der vom Vf. untersuchte Hämatit von Vaskö 71,52 % Eisen enthielt, also gar nicht reiner Hämatit gewesen sein kann, da dieser nur 70 % Eisen enthält. Das magnetische Moment von Hämatit, Magnetit u. Stahl ist auſser von dem Eisengehalte auch von der Temperatur abhängig. (WIEDEMANN's Ann. **68**. 658—73. 8/8. Med.-naturw. Sektion des Siebenbürgischen Museumvereins.) BODLÄNDER.

R. T. Günther und **J. J. Manley**, *Über das Wasser des Salzsees von Urmi.* Der in Persien gelegene See hat eine Oberfläche von etwa 800 Quadratmeilen (engl.) und eine mittlere Tiefe von 20 Fuſs. Seine Temperatur war im Juli und August 25—27°. D^{15}_{0}. des W. ist 1,11389. 100 g W. enthalten 14,893 g Salze; davon sind 0,0706 g CaO, 0,6266 g MgO, 0,1402 g H_2O, 6,814 g Na_2O, 8,536 g Cl, 0,6312 g SO_3. Carbonate enthält das W. nicht, freie CO_2 0,017 %. (Royal Soc. [15/6.*]; Chem. News **80**. 61—62. 11/8.) BODLÄNDER.

A. K. Dambergis, *Über die Heilquellen von Lutraki (Griechenland).* Die Lutrakiquellen, die sich gegen Harnsteine, Harngries, Magenkrankheiten, Blasenkatarrhe bewährt haben, kommen an der Nordküste des Meerbusens von Korinth, zwei Stunden von dem Hafen Kalamaki aus Kalkstein zu Tage, sie bilden drei sich durch Temperatur und Ergiebigkeit unterscheidende Gruppen, gleichen sich aber fast völlig in ihrer chemischen Zus. Das geruchlose, klare W. trübt sich nicht beim Stehen, setzt beim Ausfliefsen keinen Nd. ab, sein Geschmack ist anfangs süſslich, am Ende etwas salzig. Beim Umgieſsen entwickeln sich kleine Quantitäten von Gasbläschen. Die gehaltreichste Quellengruppe von 31° C. Temperatur enthält im Liter: 0,996 g NaCl, 0,055 g KCl, 0,121 g $MgCl_2$, 0,049 g $CaSO_4$, 0,079 g $MgSO_4$, 0,291 g Ca-Dicarbonat, 0,203 g Mg-Dicarbonat, 0,106 g Na-Dicarbonat, 0,001 g Fe_2O_3 u. Al_2O_3, 0,013 g SiO_2, NH_3, P_2O_5, N_2O_5, Mn, Br, J, Li und organische Substanzen in Spuren, Summe der festen Bestandteile 1,912 g, D. 1,0018. Die Quellen sind als alkal.-kalksalzhaltige Thermen zu bezeichnen. (Österr. Chemiker-Ztg. **2**. 437. 15/8. Athen.) WOY.

Analytische Chemie.

W. Büttner, *Über Wägung in Glasgefäſsen.* In allen Fällen, in denen Glasgefäſse der Einw. von sd. W. ausgesetzt sind, muſs die Löslichkeit des Glases berücksichtigt werden. So betrug die Abnahme einer Glasschale bei 18—20-stündigem Verweilen auf einem Wasserbade 3—3,6 mg. Für geringe Abdampfrückstände können in Glasgefäſsen ohne Beachtung der Abnutzung leicht negative Werte erhalten werden. Man dampfe daher in ungewogenen Gefäſsen ab u. bestimme deren Tara erst hinterher. (Pharm. Centr.-H. **40**. 501—2 17/8. Kgl. Centralstelle für öffentl. Gesundheitspflege in Dresden.) WOY.

J. Bird Moyer, *Trennung der Metallsulfide durch Salzsäuregas.* Vf. hat versucht, Metallsulfide durch Überleiten von HCl in Chloride zu verwandeln u. durch Abtreibung der flüchtigen Chloride eine Trennung verschiedener Metallsulfide von

einander zu bewirken. Ausführen liefs sich die Trennung des As, Sb u. Bi vom Pb, ferner die des As vom Cd und Ag, jedoch verlangsamte sich die Verflüchtigung des Sb gegen Ende der Bestimmung so bedeutend, dafs die Resultate hier nicht vollständig befriedigten. Die Flüchtigkeit der Sulfide schliefst in manchen Fällen eine Reinigungsmethode in sich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21.** 642—45. August. [29/3.] John Harrison's Lab. d. Univ. von Pennsylvania.) Düsterbehn.

Arthur Marshall, *Über den Einflufs von Ammonsalzen auf die Fällung von Nickel durch Ammoniak.* Wss. Lsgg. von Nickelsalzen werden durch mäfsigen Zusatz von NH_3 als schwach grüner, flockiger Nd. gefällt. Auf weiteren Zusatz von NH_3 löst sich der Nd. in der Kälte. In sd. Lsg. tritt aber eine Fällung ein, die auch durch einen sehr grofsen Überschufs von NH_3 nicht wieder völlig gelöst wird. Beim kurzen Aufkochen einer Lsg. von 2 g Nickelammonsulfat in 220 ccm W. und Zusatz von 20 ccm eines 1,7%igen NH_3, sofortiger Filtration und Trocknen bei 110° wurden 0,35 g (= 60% des vorhandenen Nickels) eines Nd. von der Zus. $NiSO_4 \cdot 8NiO \cdot 16H_2O$ erhalten. Ammonsalze wirken besser lösend auf derartige Fällungen, wie nur NH_3. Die Fällung tritt in verd. Lsg. stärker ein, als in konz. Lsg. Manchmal genügt eine Verdünnung der letzteren, um Fällungen eintreten zu lassen. Zink u. Kobalt verhalten sich ganz ähnlich. (The Analyst **24.** 202—5. Aug. [7/6.].) Woy.

J. Wolff, *Farbenreaktion zur Erkennung von Weinsäure u. ihrer Verbindungen.* Vf. bringt eine ganz vergessene Rk. für Weinsäure in Erinnerung. In einem völlig trockenen Porzellanschälchen erwärmt man einige cg Resorcin vorsichtig mit ein wenig Schwefels., bis sich Dämpfe bilden, und fügt dann eine geringe Menge der Weins. hinein. Es entsteht eine intensiv dunkelrote Farbe, manchmal erst nach nochmaliger schwacher Anwärmung. W. läfst die Farbe verschwinden, Oxals. und Citronens., sowie deren Salze geben keine ähnliche Färbung. (Ann. Chim. anal. appl. **4.** 263. 15/8.) Woy.

J. Wolff, *Eine Farbenreaktion zur Erkennung von Benzidin und Tolidin.* Zu einer geringen Menge der Substanz giebt man in einem Reagensgläschen 1 ccm Eg., verd. bis zu etwa $^3/_4$ des Gläschens mit W. und fügt einige Tropfen einer wss. Aufschlämmung von PbO_2 hinzu, worauf sofort ein herrliches Blau entsteht, das in der Kälte beständig ist, bei Erwärmung verschwindet. Andere organische SS., wie Citronen-, Wein- u. Oxals., geben die gleiche Färbung, aber in schwächerem Mafse. Unter den gleichen Verhältnissen bewirkt der Zusatz von Brom Blaufärbung, bei gröfserer Gabe reichlichen blauen Nd. Bei Ggw. verd. Mineralss. giebt weder PbO_2, noch Brom Färbung oder Fällung. Auf Zusatz von NH_3 verschwindet die Färbung, kommt aber auf Übersättigung mit Essigs. wieder. (Ann. Chim. anal. appl. **4.** 263 bis 264. 15/8.) Woy.

J. Bellier, *Über das ungewöhnliche Verhalten eines Weines, der gleichzeitig Tannin und ein Eisenoxydulsalz enthielt.* Vf. untersuchte kürzlich einen ziemlich dunkelgelben Weifswein, der auf Zusatz von Alkalien dunkel violettrot wurde. Eine sehr verd. Eisenchloridlsg. bewirkte in ihm zuerst rein blaue Färbung, dann ebensolchen Nd., Kaliumdichromat färbte braunrot. Der Verdacht einer Färbung mit Campeche bestätigte sich nicht, essigs. Thonerde verursachte keinerlei Färbung, Ausfärbeverss. gelangen nicht, durch Ä. wurde ein Farbstoff nicht ausgeschüttelt. Der eigentümlich zusammenziehende Geschmack des Weines wies auf eine Verunreinigung mit Eisen hin. Thatsächlich enthielt der Wein eine ziemlich grofse Menge eines Eisenoxydulsalzes, daneben aber viel Tannin. Beide Körper können somit im Wein nebeneinander bestehen, ohne dafs sich das Eisen oxydiert, und Tintenfärbung erfolgt. Auch Rotwein wird bei einem Gehalte von Eisenoxydulsalz bei der Alkalisierung nicht grünlich, sondern bleibt violettrot. Das Eisen dürfte durch Zufall, etwa durch einen

Nagel im Faſs, das Tannin durch Verwendung eines neuen Eichenfasses in den Wein gelangt sein. (Ann. Chim. anal. appl. **4.** 257—59. 15/8.) Woy.

E. Deroide und **Oui**, *Über eine Fehlerquelle bei Untersuchung eiweiſshaltiger Harne.* Bei der Prüfung von Harn auf Eiweiſs muſs dieser völlig klar sein, was in den meisten Fällen durch Filtration erreicht wird. Nur wenn der Harn durch Mikroorganismen getrübt ist, versagt die Filtration. Man hat alsdann einen Zusatz von Kreide, gebrannter Magnesia oder einiger Tropfen einer 5%igen alkoh. Naphtalinlsg. empfohlen. Vff. beobachteten nun, daſs ein recht eiweiſshaltiger Harn nach Zusatz von gebrannter Magnesia und Filtration nur noch Spuren Eiweiſs erkennen lieſs. Somit bewirkt die Magnesia eine Fällung von Eiweiſs. Vff. erreichen die Klärung eines durch Mikroorganismen getrübten Harns durch Verwendung eines sog. Kitasato-Filters. (Ann. Chim. anal. appl. **4.** 261—62. 15/8. Lille.) Woy.

Henry Kraemer, *Untersuchung von Handelsmehlen.* Die Abhandlung zerfällt in vier Abschnitte: Allgemeine, qualitative u. quantitative Prüfung u. Klassifikation der Mehle. Die allgemeine Prüfung erstreckte sich auf folgende Punkte: 1. Vergleichen der Farbe auf trockenem oder nassem Wege. — 2. Teigprobe. — 3. Glutenbestimmung. — 4. Backprobe. — 5. Pastenprobe. — 6. Prüfung des Geruchs. — 7. Tastprobe. — Die qualitative Prüfung bestand in einer vergleichenden, mikrochemischen Unters. der Stärkekörner des Roggens und Weizens mit Hilfe folgender Reagenzien: 1. Chloral-Jod- + Jodlsg. (zu gleichen Teilen). — 2. Chlorzink-Jodidlsg. — 3. Gesättigte Chlorallsg., W. und Glycerin (zu gleichen Teilen u. mit so viel Jod versetzt, als die Fl. aufnimmt). — 4. 30%ige Calciumnitratlsg. — 5. 15%ige Chromsäurelsg. — 6. Speichel. — 7. Gesättigte Taka-Diastaselsg. — 8. 2%ige $AgNO_3$-Lsg. — 9. Mischung aus 9 Teilen konz. H_2SO_4 und 1 Teil W. — 10. 50%ige Na-Acetatlsg. — 11. $^1/_{10}$%ige KOH-Lsg. — 12. Gesättigte KNO_3-Lsg. — 13. Gesättigte Kaliumphosphatlsg. — 14. Tanninlsg. — 15. 5%ige HCl. — 16. W. — Die quantitative Prüfung wurde nach der vom Vf. vor einiger Zeit (Amer. J. Pharm. **1897.** Oktober) für die Wertbestimmung pulverförmiger Drogen u. Nahrungsmittel vorgeschlagenen mkr. Methode unter Benutzung der oben aufgezählten Reagenzien vorgenommen. Die Wiedergabe der Einzelheiten der allgemeinen, qualitativen und quantitativen Unters. ist hier nicht möglich.

Auf Grund seiner Verss. reiht Vf. die Handelsmehle in folgende Klassen ein: I. Mehle, die aus 14—15 g und 10 ccm W. einen steifen, zusammenhängenden Teig bilden (z. B. gutes Frühjahrsweizenmehl). — II. Mehle, die unter den gleichen Bedingungen einen derartigen Teig nicht liefern. Letztere zerfallen in: A. Mehle, von denen 1 g mit 15 ccm W. ungefähr 1 Minute lang gekocht, eine weiche, gallertartige Paste bilden (gutes Winterweizenmehl u. einige Mischmehle). — B. Mehle, die unter den gleichen Bedingungen eine mehr oder weniger flüssige Paste bilden. Diese Unterabteilung B. wird wiederum eingeteilt in: a. Mehle, die, mit Glycerin einige Minuten zum Kochen erhitzt, einen Geruch nach geröstetem Korn entwickeln (Proben, die Roggenmehl enthalten), und — b. Mehle, die einen derartigen Geruch nicht entwickeln (minderwertige Mehle). Die weitere Prüfung dieser Mehle hat auf mkr. Wege zu erfolgen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21.** 650—63. August.) Düsterbehn.

Karl Dieterich, *Über Fälschungen von Sandarakharz und Perubalsam.* Mit Hilfe der vom Vf. ausgearbeiteten quantitativen Methoden zur Unters. von Harzen und Balsamen ist es gelungen, zwei Fälschungen von Sandarakharz u. Perubalsam exakt nachzuweisen, wo die bisherigen qualitativen Methoden zwar die Objekte als verdächtig erwiesen, einen strikten Nachweis der Fälschung jedoch nicht ermöglicht hätten. Ein Neogada-Sandarakharz mit der Säurezahl 174—175,5 gegen normal 140 erwies sich hierdurch, wie durch die Löslichkeitsverhältnisse in PAe., Bzl. u. Chloralhydrat als mit Kolophonium versetzt. Ein Perubalsam mit der Verseifungszahl 219

gegen normal nicht unter 240 und einem Cinnameïngehalt von 58,7% gegen normal nicht unter 65% war sicher verfälscht, wahrscheinlich mit Ricinusöl. (Pharm. Ztg. **44.** 564. 12/8. Helfenberg.) Woy.

Fr. Kutscher, *Der Nachweis der Glutaminsäure unter den durch starke Schwefelsäure erzielten Spaltungsprodukten des tierischen Eiweifses.* Während Ritthausen unter den Zersetzungsprodd. des tierischen Eiweifses durch Schwefels. nicht, wie bei der Zers. mit Salzs., Glutamins. nachweisen konnte, findet Vf. diese S. unter den Zersetzungsprodd. des Caseïns nach Ausfällung der Basen durch Phosphorwolframs. Er isoliert die S. sowohl aus dem Kupfer- als Silbersalz. Die Menge der bei der Spaltung durch Salzsäure entstehenden Glutamins. ist jedoch viel geringer, als die durch Schwefels. gebildete. (Ztschr. physiol. Ch. **28.** 123—31. 10/8. [4/7.] Marburg. Physiol. Inst.) Siegfried.

Karl Spiro, *Über Nachweis und Vorkommen des Glykokolls.* Nach J. Baum wird das Glykokoll durch Überführung in Hippurs. nachgewiesen. Um diese Säure leicht zu erkennen, bezw. abzuscheiden, benutzt Vf. die von Erlenmeyer untersuchte Rk. der Einw. von Hippurs. auf Benzaldehyd bei Ggw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Hierbei entsteht zunächst die Benzoylamidozimmtsäure (I.) und

$$\text{I.}\quad C_6H_5CONH\!-\!\underset{\underset{\displaystyle CH\cdot C_6H_5}{\|}}{C}\!-\!COOH \qquad\qquad \text{II.}\quad C_6H_5CO\cdot N\cdot C{=}CH\cdot C_6H_5 \;(\text{N und C durch CO verbrückt})$$

dann das Laktimid (II.). Durch kurzes Kochen des Laktimids mit verd. Natronlauge wird es in die Benzoylamidozimmts. übergeführt, die, durch S. aus der alkal. Lsg. ausgeschieden, nach Umkrystallisieren aus A. in wasserhellen Prismen, F. 225°, erhalten wird. Ferner wird die Erkennung der Hippurs. erleichtert durch das Verhalten der Benzoylamidozimmts. gegen Mineralss. und Alkalien. Durch Erhitzen dieser S. mit starker Natronlauge wird sie in Benzamid und Phenylbrenztraubens. gespalten. Letztere wird durch Ansäuern als etwas gefärbter Klumpen ausgeschieden, der in Ä. gelöst wird. Mit der äth. Lsg. werden folgende Rkk. angestellt: 1. Eine verd. Lsg. von Eisenchlorid wird sofort dunkelgrün gefärbt. — 2. Äth. Lsg. von Phenylhydrazin scheidet das Hydrazon der Phenylbrenztraubens., F. 161°, ab, Es konnte so 0,01 g Hippurs., zu 10 ccm Blut gesetzt, nachgewiesen werden.

Verss., aus Nieren durch Zerreiben mit Quarzsand u. Auspressen nach Art der Darst. des Hefepreſssaftes ein Enzym zu gewinnen, das aus Benzoës. und Glykokoll Hippurs. bildet, ergaben negative Resultate, ebensowenig gelang es, mit solchen Preſssäften von Fischhoden das Selen und Tellur zu methylieren. Wahrscheinlich giebt es entsprechend der Ansicht von Hofmeister keine synthetischen Enzyme, sondern die im überlebenden Gewebe beobachteten Synthesen sind Funktionen der Zelle. — Es gelang, unter den Zersetzungsprodd. des Fibrinogens, des Fibrins, des Serumglobulins und Hämoglobins durch Schwefels. im Papin'schen Topfe Glykokoll nachzuweisen, nicht aber unter denen des Caseïns. Ferner wurde Glykokoll durch Spaltung der Heteroalbumose des Fibrins, nicht durch die der Protalbumose erhalten. Hiermit stimmt der Befund Alexander's, daſs aus Caseïn nur Protalbumose, nicht Heteroalbumose, entsteht, überein. (Ztschr. physiol. Ch. **28.** 174—91. 10/8. [6/7.] Straſsburg. Physiol.-chem. Inst.) Siegfried.

Eduard Spaeth, *Über Fruchtsäfte (besonders Himbeersaft) und deren Untersuchung. I. Nachweis fremder Farbstoffe.* Die Verfälschung von Himbeersaft nimmt immer mehr zu. Sie besteht teils in einer Auffärbung wirklichen Saftes mit fremden Farbstoffen, namentlich dem Safte von Kirschen, Heidelbeeren, roten Rüben oder des Farbstoffes von Malve, Klatschrosenblättern, Phytolacca, ferner mit Kochenille, Karmin, Orseille, Persio, Alkanna, verschiedenen Teerfarbstoffen als Rosanilin, Säurefuchsin, Eosin, Echtrot, Bordeaux, Ponceau u. a. Teils wird statt Rohrzucker der

billigere Stärkezucker unter Zusatz künstlicher Süfsstoffe genommen, als Konservierungsmittel dient namentlich Salicylsäure. Schliefslich kommen reine Kunstprodd. als Himbeersaft in den Handel, die entweder nur mit künstlichen Äthern oder mit einem alkoh. Detillat der ausgeprefsten Himbeeren aromatisiert werden.

Nach einer Zusammenstellung u. Kritik der bisher zum Nachweis der Pflanzen- und Teerfarbstoffe in Fruchtsäften empfohlenen Verff. teilt Vf. seine eigenen Erfahrungen auf diesem Gebiete mit. Die von anderen Autoren angegebenen Farbenrkk. treten wohl in der mitgeteilten Weise ein, wenn der Pflanzenfarbstoff allein als Färbung diente, sie versagen aber meist vollständig, wenn nur ein Verschnitt stattgefunden hat, und der Himbeerfarbstoff ebenfalls vorhanden ist. Die Pflanzenfarbstoffe lassen sich in bestimmte Gruppen teilen, so stehen zusammen Himbeer-, Erdbeer-, Johannisbeer- und Kirschfarbstoff, ebenso Wein-, Heidelbeer-, Brombeer- und Hollunderbeerfarbstoff, eine dritte Gruppe bilden Phytolacca und rote Rüben, eine weitere Malven und Klatschrosen.

Die Eigenschaften der wichtigsten hier in Betracht kommenden Farbstoffe werden in einer Tabelle dargestellt, woran sich Vf.'s Untersuchungsgang bei der Prüfung auf fremde Farbstoffe anschliefst. Als Zusammenfassung wird mitgeteilt, dafs sich gerade Kirschsaft, das hauptsächlichste Auffärbungsmittel, nicht mit Sicherheit nachweisen läfst. Die Farbstoffe von Heidel-, Brom-, Hollunderbeeren und Klatschrose können nur als Gruppe erkannt, nicht aber einzeln charakterisiert werden, ebenso Phytolacca und rote Rüben nur als Gruppe. Malve, Persio, Orseille, Kochenille u. die Teerfarbstoffe lassen sich einzeln bestimmt nachweisen, letztere durch Ausschüttelung mit Amylalkohol und Ausfärbung mit entfetteter Wolle oder zum Nachweis des Säurefuchsins durch direkte Ausfärbung des verd. Saftes.

Für den Nachweis fremder Farbstoffe im Citronensaft kommt nur die Ausschüttelung mit Amylalkohol und nachherige Ausfärbung in Betracht. Ein gelb gefärbter Citronensaft ist immer künstlich gefärbt, da Natursaft kaum gelbliche Farbe zeigt. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **2.** 633—55. August. Kgl. Untersuchungsanstalt f. Nahrungs- u. Genufsmittel in Erlangen.) Woy.

H. Droop Richmond, *Bestimmung von Alkohol und Äther bei Gegenwart von Petroläther.* Zur Bestimmung des Alkohols schüttelt man 20 ccm des Gemisches mit 25 ccm äthergesättigtem W. und notiert die sich abscheidende Ätherschicht *a*. Die wss. Schicht wird von der äth. getrennt und letztere nochmals mit 25 ccm äthergesättigtem W. geschüttelt. Das Vol. der zweiten Ätherschicht sei *b*. $(2a-b)$ giebt das Vol. von Ä. und PAe., $(20 + b - 2a) \times 5$ den Gehalt an A. in Volumprozenten.

Zur Bestimmung des PAe. mischt man 20 ccm 90%ig. Schwefels. mit 20 ccm Eg., giebt diese Mischung allmählich unter guter Kühlung und Schütteln zu 10 ccm des Untersuchungsobjektes in einer verschliefsbaren Bürette u. schüttelt zum Schlufs sehr heftig. Die sich abscheidende Schicht PAe. giebt dessen Prozentgehalt.

Der PAe. ist aus dem Gemisch mit A. und Ä. durch Schütteln mit Schwefels., Waschen und Dest. des sich abscheidenden Teiles zurückzugewinnen, der Ä. durch Dest. der Schwefelsäurelsg. (The Analyst **24.** 201—2. August. [12/4.].) Woy.

E. Pflüger u. J. Nerking, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Glykogens.* (Vergl. Pflüger's Arch. **75.** 120; C. **99.** I. 1167.) Werden zu 100 ccm Fleischlsg., welche 3 g KOH + 10 g KJ enthalten, 50 ccm 90%ig. A. gegeben, so entsteht ein Nd., der nach Auswaschen mit der Mischung: 100 ccm W. 3 g KOH, 10 g KJ und 50 ccm 96%ig. A. aus fast reinem, höchstens durch Spuren von Eiweifs verunreinigtem Glykogen besteht. Dieser Nd. wird event. in h. W. gel., das Eiweifs wird durch eine sehr geringe Menge Brücke's Reagens gefällt, u. im Filtrate das Glykogen durch A. niedergeschlagen. Diese Methode giebt dieselben Werte, wie die von Pflüger verbesserte Methode von Külz. (Pflüger's Arch. **76.** 531—42. 22/8. Bonn. Physiol. Lab.) Siegfr.

E. Pflüger, *Bemerkungen zu der vorhergehenden Abhandlung über eine neue Methode zur Bestimmung des Glykogens.* Die Ergebnisse der vorhergehenden Mitteilung stehen insofern im Widerspruch mit früheren Behauptungen des Vf.'s (PFLÜGER's Arch. **75**. 120; C. **99**. I. 1167), als nach ihnen mit der vom Vf. verbesserten Methode von KÜLZ das Glykogen einer Fleischlsg. vollständig erhalten wird, während Vf. früher angegeben hat, dafs dies nicht geschehe. In beiden Fällen waren die Versuchsbedingungen verschiedene. Wo das Glykogen nicht vollständig nach der Methode von KÜLZ erhalten wurde, war es zu glykogenfreier Fleischlsg. zugesetzt. Wo es nach KÜLZ vollständig erhalten wurde, war es nicht künstlich zugesetzt, sondern schon vorhanden. Die Ursache des verschiedenen Verhaltens des Glykogens mufs in der Konstitution des glykogenfreien Hungerfleisches liegen. Vf. macht folgende Hypothese: In der Zellsubstanz verbindet sich das organisierte Eiweifs nicht nur mit Monosacchariden zu Glykoproteïden, sondern auch mit Polysacchariden, wie Glykogen, zu „Proteopolysacchariden". Durch den Hunger ist dieses Proteopolysaccharid zu Proteïn oxydiert. Dieses Proteïn hat nun die Fähigkeit, unter der kondensierenden Wirkung der Salzs. schon bei gewöhnlicher Temperatur sich mit Glykogen zu verbinden. Im normalen Fleisch wohlgenährter Tiere ist das Proteïn schon chemisch mit Glykogen gesättigt, so dafs es kein weiteres Glykogen binden kann. Vf. hält sich nicht mehr berechtigt, die früher vorgeschlagene Korrektur an dem durch die verbesserte KÜLZ'sche Methode erhaltenen Werte anzubringen, sondern er hält die Resultate der KÜLZ'schen Methode für zuverlässig. (PFLÜGER's Arch. **76**. 543—51. 22/8. Bonn. Physiol. Lab.) SIEGFRIED.

S. Salaskin u. **J. Zaleski**, *Über die Harnstoffbestimmung im Harne.* Da nach dem Verf. von MÖRNER und SJÖQVIST Hippurs. als Harnstoff mitbestimmt wird, haben Vff. diese Methode insofern abgeändert, als sie nach Abdestillieren des A. u. Ä. durch Kochen mit gebrannter Magnesia das Ammoniak vertreiben, den Rückstand mit Salzs. im Rohr auf 130—140° erhitzen und das durch Zers. des Harnstoffs gebildete Ammoniak bestimmen. Nach dieser Methode werden Werte für Harnstoff erhalten, welche von denen nach MÖRNER u. SJÖQVIST im Hundeharn am wenigsten differieren, mehr von denen im Menschenharn, sehr bedeutend aber in den an Hippurs. reichen Harnen der Pflanzenfresser, in denen die Methode von MÖRNER u. SJÖQVIST viel zu hohe Werte liefert. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 73—87. 10/8. [25/6.] Petersburg. Lab. von NENCKI.) SIEGFRIED.

Em. Bourquelot und **H. Hérissey**, *Über die Bestimmung der mit anderen Zuckern gemischten Mannose.* Vff. haben im Anschlufs an ihre Arbeit über die Natur des Eiweifsstoffes der Samen des Johannisbrotbaumes (S. 482) untersucht, wie weit das unl. Mannosehydrazon zur quantitativen Bestimmung dieses Zuckers dienen kann. Die Verss. ergaben, dafs man die Mannose sehr wohl durch Phenylhydrazin bestimmen kann, und dafs die Ggw. anderer Zucker (Galaktose, Arabinose, Maltose, Dextrin) die Resultate nicht merkbar beeinflufst. Letztere sind genügend genau, wenn man bei möglichst niedriger Temperatur (+10°) arbeitet, und die Lsgg. 3—6% Mannose enthalten. In den Fällen, wo die Lsgg. verdünnter sind, mufs das Gewicht des gefundenen Hydrazons pro 100 ccm Lsg. um 0,04 g erhöht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 339—41. [7/8.*].) DÜSTERBEHN.

Richard Windisch, *Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch.* Vf. hat eine Reihe von Milchunterss. nach der Methode von LIEBERMANN und SZÉKELY (Z. anal. Ch. **32**. 170; C. **93**. I. 802) und der bekannten GERBER'schen Methode ausgeführt. Erstere wird näher beschrieben. Die Untersuchungsresultate werden mitgeteilt. (Landw. Vers.-Stat. **52**. 209—11.) HAEFCKE.

H. Pellet, *Die Bestimmung reduzierender Zucker in Most und Wein mit Be-*

rücksichtigung des Einflusses von Bleizucker und Bleiessig. Der Vf. studiert weiter (S. 453) den Einfluſs des neutralen und basischen Bleiacetats auf die Polarisation von sterilisiertem Most. Diese bleibt bei Zusatz von Bleizucker unverändert, mag er zu dem natürlich sauren oder neutralisierten Most erfolgen. Dagegen ändert sich die Polarisation bei Zusatz von Bleiessig u. wird niedriger. Das Reduktionsvermögen wird auch durch Bleiessig nicht verändert. Vf. empfiehlt wiederum den Gebrauch nur von Bleizucker zur Klärung. (Ann. Chim. anal. appl. **4.** 253—55. 15/8.) Woy.

H. Pellet, *Bestimmung des Zuckers im Harn.* Die Wirkung des Bleiessigs auf die Polarisation des Harnzuckers wechselt mit der Rk. des Harns und der Basizität des Bleiessigs. Bei neutraler oder alkal. Rk. besteht die Gefahr, daſs durch Bleiessig ein Teil des Zuckers mit niedergerissen, und der gel. bleibende Teil in seiner Drehkraft verändert wird. An Stelle von Bleiessig ist besser Quecksilbernitrat oder Bleizucker anzuwenden. Ebenso ist eine Entfärbung mit Tierkohle unstatthaft, da sie Zucker absorbiert. (Ann. Chim. anal. appl. **4.** 256—57. 15/8.) Woy.

H. Jessen-Hansen, *Über die Bestimmung von Invertzucker neben Rohrzucker.* Die Kjeldahl'sche Methode der Bestimmung reduzierender Zuckerarten ist von Bruhns (Z. anal. Ch. **38.** 73; C. **99.** I. 760) sehr absprechend kritisiert worden, da sie in Ggw. von Rohrzucker nicht brauchbar sei. Nun hat Kjeldahl in seiner Arbeit bezüglich des Rohrzuckers überhaupt keine Versprechungen gemacht. Vf. hat zur Ausfüllung dieser Lücke auf Kjeldahl's Veranlassung dessen Methode auch auf die Bestimmung von Invertzucker bei Ggw. gröſserer Mengen Rohrzucker ausgedehnt. Vorverss. bestätigten, daſs, wenn man 30 ccm Fehling'sche Lsg. unter den von Kjeldahl vorgeschriebenen Bedingungen auf 10 g Rohrzucker wirken lasse, bedeutende u. wechselnde Mengen Cu abgeschieden werden, so 114,5—107,5—102,0 mg Cu. Verdoppelt man aber die Menge des Seignettesalzes, nimmt also 10,4 g statt 5,2 g und kocht nur 5 Min., so scheidet Rohrzucker in guter Übereinstimmung nur annähernd 14 mg Cu ab.

Zur Bestimmung von Invertzucker neben Rohrzucker löst man also 10,4 g Seignettesalz in 15 ccm Natronlauge nach Kjeldahl, giebt 15 ccm Kupferlsg. und die zu reduzierende Fl. hinzu, füllt mit W. zu 100 ccm und stellt unter Durchleitung eines Wasserstoffstromes genau 5 Min. in ein kochendes Wasserbad ein.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Vf. folgende Gleichungen: Für Invertzucker in Gegenwart von 10 g Rohrzucker $Cu = 14{,}20 + 1{,}928\,36\,S - 0{,}001\,048\,96\,S^2$, in Ggw. von 2 g Rohrzucker $Cu = 5{,}34 + 1{,}869\,18\,S - 0{,}000\,8847\,S^2$, in Ggw. von 0,150 g Rohrzucker $Cu = 0{,}32 + 1{,}898\,40\,S - 0{,}001\,105\,89\,S^2$, für Invertzucker allein unter den obigen Versuchsbedingungen $Cu = 0{,}26 + 1{,}860\,01\,S - 0{,}000\,843\,15\,S^2$. Die Richtigkeit dieser Gleichungen wurde durch zahlreiche Verss. mit genügender Genauigkeit bestätigt. Eine Tabelle ergiebt die dem gefundenen Kupfer entsprechende Menge Invertzucker, je für Ggw. von 10 g, 2,0 g und 0,15 g Rohrzucker. Das mit Ä. gewaschene Reduktionsröhrchen braucht nicht erst getrocknet zu werden, sondern ist direkt an den Wasserstoffentwickelungsapp. anzubringen, wobei ohne Explosionsgefahr die Erhitzungsflamme sofort angezündet werden kann, da das Wasserstofflämmchen unter der Einw. des Ä. von Anfang an ruhig brennt. (Compt. rend. des travaux du Laboratoire de Carlsberg **1899.** 193. [Mai.]; Sep. v. Vf.) Woy.

Ferdinand Jean, *Schnellanalyse der Alaunseesalzbäder bei der Weiſsgerberei von Fellen nach ungarischer Art.* Diese Gerbweise liefert Büffel-, Rind- oder Pferdeleder für die Sattlerei. Hierzu werden die Felle heiſs mit Kalk u. Schwefelnatrium enthaart, mit einer Brühe von Hundekot behandelt, dann in ein Bad von Ammoniakalaun und Seesalz eingelegt, ausgewalkt, getrocknet u. gefettet. Zu einer schnellen Gehaltsbestimmung des genannten Bades werden 10 ccm der klar filtrierten Fl. mit

20 ccm W. verd., mit Lackmus tingiert und mit $^{1}/_{2}$ n. Ammoniak bis zur völligen Bläuung titriert. Die verbrauchten Kubikzentimeter geben mit 8,333 multipliziert Gramme krystallisierten Ammoniakalaun im Liter des Bades. Zur Bestimmung des Seesalzes füllt man die titrierte Fl. in einen 100 ccm-Kolben über, füllt mit dest. W. zur Marke und titriert hiervon 5 ccm mit n. Silberlsg. nach Mohr. Die verbrauchten Kubikzentimeter Silberlsg. mit 11,68 multipliziert geben Gramme NaCl im Liter des Bades. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 259—61. 15/8.) Woy.

Technische Chemie.

Konrad Francke, *Demonstrationsdestillationen von Salpetersäure nach dem System Valentiner (Vakuumverfahren).* Die Anfang Juli in der chemischen Fabrik von Valentiner u. Schwarz in Leipzig-Plagwitz im Beisein zahlreicher Vertreter der chemischen Industrie ausgeführten Destillationen umfaſsten die Dest. von Salpeter mit Schwefels. von 59—60° Bé., 62° Bé., mit Misch-, bezw. Abfalls., die Denitrierung von Mischs., Redestillation dünner S. mit Schwefels. von 66° Bé. Die Demonstrationen bestätigten die in früheren Veröffentlichungen (vgl. Z. f. angew. Ch. **1899**. 269; C. **99**. I. 952) ausgesprochenen Beobachtungen über die Herstellung der Salpetersäure im Vakuum und ergaben eine Durchschnittsausbeute von 99,2% der Theorie. Allgemein wurde die Reinheit der erhaltenen S. anerkannt, sowie, daſs der Betrieb sehr sauber und in keiner Weise gesundheitsbelästigend verläuft. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 779—82. 15/8. [Mitte Juli.] Namur.) Woy.

Martin L. Griffin, *Der relative Wert gewisser Reagenzien zur Entfernung von Kalk und Magnesia aus natürlichem, zu industriellen Zwecken verwendetem Wasser.* Vf. hat Natriumaluminat, NaOH, $Ba(OH)_2$, NaF u. in einigen Fällen auch Na_2HPO_4 vergleichsweise auf ihren Wert als Mittel zur Entfernung von Kalk u. Magnesia aus W. untersucht. Es ergab sich, daſs WW., die von 0,020 bis 0,025% CaO und von 0,005 bis 0,007% MgO enthalten, durch die genannten Reagenzien nicht gereinigt werden können, obgleich beobachtet wird, daſs WW. mit höherem CaO- und MgO-Gehalt oft bis unter diese Grenzen von den Erdalkalien befreit werden können. Zur Entfernung von $CaCO_3$ eignet sich am besten NaOH und NaF, in einigen Fällen auch das Aluminat. Die besten Resultate sind Reduktionen des CaO-Gehaltes auf 0,008—0,010%. WW., die eine groſse Menge $CaSO_4$ mit $CaCO_3$ enthalten, scheinen durch diese Reagenzien ebenfalls mit Erfolg gereinigt werden zu können. $Ba(OH)_2$ besaſs nicht die erwartete Wirkung. In bezug auf die Entfernung der Mg-Salze steht NaOH wiederum an erster Stelle, auf dieses folgt unmittelbar $Ba(OH)_2$, während das Aluminat erst an dritter Stelle in Frage kommt, und NaF hier ohne besondere Wirkung ist. Na_2HPO_4 erschien von vornherein wenig geeignet und ist nur in wenigen Fällen versucht worden. Es ist jedoch hieraus nicht zu schlieſsen, daſs NaOH für alle WW. das geeignetste Mittel ist, vielmehr ist NaF für WW., die $CaSO_4$ und $CaCl_2$ enthalten, vorzuziehen, dagegen zur Entfernung von Mg-Salzen seinerseits wieder wertlos. Das Aluminat (vergl. Mabery und Baltzley, Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 23; C. **99**. I. 646) wirkte verhältnismäſsig langsam und gab bei Ca-Salzen keine befriedigenden Resultate, während es zur Entfernung der Mg-Salze weit geeigneter ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 665—78. August.) Düsterbehn.

Ferd. Fischer, *Über Lagerungsverluste und Selbstentzündung von Steinkohlen.* (Forts. von S. 238.) Vf. bespricht die Rolle, welche der Schwefel bei den Oxydationserscheinungen spielen kann. Es dürfte einen Unterschied ausmachen, ob das Schwefeleisen als Markasit oder als Pyrit vorhanden ist. Die Oxydationsfähigkeit

beider Formen ist eine sehr verschiedene, auch vom Feuchtigkeitsgehalte der Kohle abhängig. Wiederum anders dürften die organischen Schwefelverbb. zu beurteilen sein. Um letztere von den Sulfiden zu trennen, behandelte Vf. Steinkohlen mit Bromwasser und machte hierbei die bemerkenswerte Entdeckung, daſs die Kohlen rasch Brom aufnehmen, oft rascher, als die Oxydation des Schwefeleisens erfolgt, anfangs anscheinend ohne, später unter Austritt von Wasserstoff. Steinkohle enthält somit wechselnde Mengen ungesättigter Verbb., die Brom addieren, sowie Verbb., in welche Brom substituiert wird. Eine Trennung des organisch gebundenen Schwefels von den Sulfiden läſst sich durch Brom nicht sicher erreichen. Der Bromgehalt der Kohlen betrug nach dem Trocknen meist 30—36°/₀. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 764 bis 767. 8/8.) Woy.

Ferd. Fischer, *Über Lagerungsverluste und Selbstentzündung von Steinkohlen.* (Schluſs von S. 238 u. von vorst. Ref.) Es wird weiter experimentell das Verhalten von Steinkohle gegen den Luftsauerstoff geprüft, indem 15—20 g Kohle in ein Glasröhrchen eingebracht werden, das in einen Trockenschrank eingehängt ist. Es wurde unter Anwärmung teils trockene, teils feuchte Luft über die Kohle geleitet. Die Kohlen verhielten sich hierbei sehr verschieden, die Elementarzus., bezw. der sogen. disponible Wasserstoff ist hierfür nicht maſsgebend, sondern die Art und Mengenverhältnisse der verschiedenen Gemengteile der Kohle. Die Kohlen nehmen lebhaft O auf unter steigender Abspaltung von W. und CO_2. Wurde die Probe dann noch mehrere Tage in offener Schale auf 120—150° erwärmt, so trat Gewichtsabnahme ein. Gepulverte Kohle absorbiert O schneller als Stückkohle. Die oxydierten Kohlen nehmen nun nur noch sehr wenig Br auf. Nach diesen als vorläufig bezeichneten Verss. nehmen O und Br in den ungesättigten Verbb. der Kohle dieselbe Stelle ein. Die bromierten Kohlen geben schon bei verhältnismäſsig niedriger Temperatur HBr ab, bei weiterer Erwärmung im Luftstrom entwickeln sich aromatisch, bezw. ätherartig riechende Dämpfe, in denen Essigs. nachgewiesen wurde.

Da sich somit Kohlen gegen O und Br ganz ähnlich verhalten, kann auf die Aufnahmefähigkeit für Br ein Prüfungsverf. gegründet werden, ob eine Kohle zur Selbstentzündung neigt oder nicht. Schüttelt man 1 g feingepulverter Kohle mit 20 ccm verd. HCl und 20 ccm einer $^1/_2$n. Lsg. von KBr-$KBrO_3$ 5 Min. lang, und ist dann noch freies Br vorhanden, so ist die Kohle sicher. Jod wirkt in alkoh. Lsg. nur sehr langsam auf Kohle ein, Chlor in wss. Lsg. sehr lebhaft.

Das Ergebnis dieser Arbeit läſst sich dahin zusammenfassen, daſs Steinkohlen gröſsere oder geringere Mengen ungesättigter Verbb. enthalten, die rasch O aufnehmen, wodurch die Kohlen an Gewicht zu-, an Brennwert u. Verkokbarkeit aber abnehmen. Eine zweite Reihe von Verbb. nimmt O auf unter Abspaltung von CO_2 und W. Diese langsamer verlaufende Oxydation bewirkt Abnahme des Gewichtes und des Wertes der Kohle. Je nach den gegenseitigen Mengenverhältnissen dieser beiden Gruppen wird eine Kohle beim Lagern an Gewicht zunehmen, unverändert bleiben oder abnehmen, immer aber an Wert verlieren. Bei trocken und kühl gelagerter Stückkohle ist dieser Verlust meist nicht bedeutend. Feuchtigkeit begünstigt die Oxydation, die Einw. des Schwefelkieses auf die Selbstentzündung ist überschätzt. Eine künstliche Ventilation gelagerter Kohlen ist immer bedenklich, da sie einerseits zwar die gebildete Wärme ableitet, andererseits aber gerade den zur Entzündung unbedingt nötigen Sauerstoff erst zuführen kann.

Nach mündlichen Mitteilungen hat Prof. Stahlschmidt 1882 die Einw. von Brom auf Kohlen geprüft, seine bisher nicht publizierten Ergebnisse stimmen mit denen des Vf.'s überein. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 787—90. 15/8.) Woy.

Schluſs der Redaktion: den 28. Aug. 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 12. 20. September.

Apparate.

C. G. Hopkins, *Die elektrische Glühlampe als Heizquelle bei Ätherextraktionen.* Als Ersatz für den kürzlich von SAMMIS (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 42; C. **99**. I. 580) beschriebenen elektrischen Heizer verwendet Vf. gewöhnliche Glühlampen. Fünf parallel geschaltete 110-Volt-Lampen von je 32 Kerzenstärke genügen bei 20 Soxhletapp., um in jedem App. eine Dest. von etwa 60 Tropfen pro Minute zu unterhalten. Die ganze Anordnung ist aus der dem Original beigegebenen Abbildung zu ersehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 645—47. August. Landwirtschaftl. Versuchsstation d. Univ. v. Illinois.) DÜSTERBEHN.

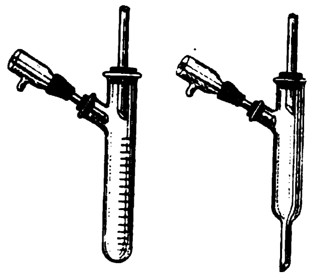


Fig. 32.

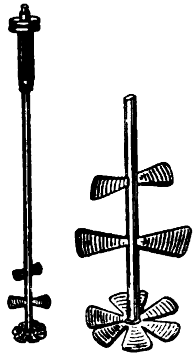


Fig. 33.

Max Kähler und **Martini**, *Über einige neue Laboratoriumsapparate.* 1. *Exsikkator nach Prof. Sebelien für die Allihn'schen Zuckerbestimmungsröhren.* Der 24 cm hohe und 11—12 cm weite cylinderförmige Exsikkator ist in halber Höhe eingeschnürt. Auf der Einschnürung ruht eine mit Löchern (10—12 mm Durchmesser) versehene Platte von Thon oder Hartgummi. In den Löchern finden die ALLIHN'schen Röhren Platz. Der obere, plangeschliffene Rand des Exsikkators ist mit einem HEMPEL'schen Aufsatz versehen, in dessen innerer Wölbung sich H_2SO_4 befindet. Der Boden des Exsikkators wird mit $CaCl_2$ oder H_2SO_4 beschickt. — 2. *Destillationsvorlagen nach Raabe.* Aufser der früher (Z. f. angew. Ch. **1899**. 372; C. **99**. I. 1097) angegebenen Vorlage wurden noch die in Fig. 32 abgebildeten Destillationsvorlagen konstruiert. — 3. *Rührer nach Priesemuth.* Der Rührer (Fig. 33) trägt aufser den am unteren Ende angebrachten Rührflügeln noch in Abständen von 5—6 cm je zwei Flügel, deren schiefe Flächen in entgegengesetzter Richtung zu den unteren Flügeln stehen. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 801. 23/8.) HESSE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Spring, *Über den einheitlichen Ursprung der blauen Wasserfarbe.* Vf. giebt, seine Unterss. (vgl. **99**. I. 1011) fortsetzend, einige Experimente an, aus denen er schliefst, dafs das reine W. an sich blau ist, die suspendierten Partikelchen das Leuchten desselben bewirken und je nach ihrer Natur und Beschaffenheit zur Entstehung einer gelblichen oder rötlichen Färbung beitragen, welch' letztere infolge ihrer Zusammenwirkung mit der blauen Grundfarbe die verschiedenen grünen Nuancen der Naturwässer zum Vorschein bringt oder jede Färbung löscht. (N. Jahrb. f. Mineral. **1899**. I. 99—104. Lüttich.) HAZARD.

E. H. Archibald, *Über eine Prüfung der nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmten Ionisationskoeffizienten nach der Gefrierpunktsmethode an Lösungen, die Kalium- und Natriumsulfat enthalten.* (Chem. News **80**. 46—47. 57—59. 68—69. 76—77. 28/7. 4/8. 11/8. 18/8. — C. **99**. II. 7.) BODLÄNDER.

Jos. Lewis Howe, *Die Stelle der neuen Bestandteile der Atmosphäre im periodischen System der Elemente.* Argon hat zwar ein gröfseres Atomgewicht als Kalium und müfste danach zwischen Kalium und Calcium kommen. Da aber auch Kobalt u. Tellur gröfsere Atomgewichte besitzen, als die Elemente, vor denen sie im periodischen System stehen müfsten, so kann man auch Argon vor Kalium in die achte Gruppe des Systems stellen. Eben dahin gehören auch Helium und Neon. Zwar zeigen die drei Gase gar keine Analogie zu Eisen, Kobalt, Nickel und den Platinmetallen; man hat sich aber auch hier auf den Mangel schon dadurch vorbereitet, dafs eigentlich auch Mangan in der siebenten Gruppe nur wenig Analogie zum Chlor zeigt. Der Vf. zweifelt nicht, dafs man auch Krypton, Metargon und Xenon in der achten Gruppe, in der „genügend Raum" vorhanden ist, wird unterbringen können. (Chem. News **80**. 74—76. 18/8. Lexington. Virginia.) BODLÄNDER.

Karl Schaum, *Über hylotrop-isomere Körperformen.* (II. Abhandlung.) Siehe C. **98**. I. 1090. Physikalische und chemische Isomerie am Schwefel. Die krystallisierten Formen des Schwefels lassen sich im festen Zustande ineinander oder in die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modifikation, den rhombischen Schwefel, überführen, sind also physikalisch-isomer; dagegen ist der in CS_2 unl. amorphe Schwefel chemisch-isomer mit diesen Formen, da er keinenfalls unterkühlten gewöhnlichen Schwefel darstellt. Für diese Auffassung spricht ferner die Beobachtung, dafs die Erstarrungstemperatur des Schwefels von der Erhitzungsart und -dauer abhängig ist, verursacht durch die B. wechselnder Mengen einer neuen, im gewöhnlichen flüssigen Schwefel gel. Schwefelmodifikation; auch aus dem Mol.-Gew. in Lsgg. und in Dampfform mufs geschlossen werden, dafs im flüssigen Schwefel eine die B. der amorphen Form verursachende Dissociation stattfindet.

Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung an bei niedriger Temperatur geschm. Schwefel ergaben, dafs die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur sehr stark zunimmt, u. dafs die sich abspielende Rk. mit Wärmetönung verbunden, und zwar thermonegativ (endotherm), ist; daraus läfst sich mit Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs es sich bei diesem Vorgange um Dissociation handelt. Diesem Ergebnis widersprechen allerdings die thermochemischen Angaben von ROLOFF (Z. physik. Ch. **26**. 343) u. von PETERSEN, Vf. nimmt aber an, dafs die Bestimmungen von FABRE und SILBERMANN u. auch THOMSEN den Wert der Umwandlungswärme des monoklinen in den rhombischen Schwefel zu hoch ergeben haben, wahrscheinlich weil der aus dem Schmelzflusse dargestellte monokline Schwefel amorphen enthielt.

Die Umwandlungswärme des gewöhnlichen flüssigen Schwefels in die amorphe

Form ließe sich aus den Versuchsergebnissen ermitteln, wenn das Verhältnis K zwischen gewöhnlichem und amorphem Schwefel in den Gleichgewichtszuständen bei verschiedenen Temperaturen bekannt wäre. Nach der VAN'T HOFF'schen Gleichung $\frac{d\,ln\,K}{d\,T} = -\frac{q}{R\,T^2}$ (R = Gaskonstante, T = absol. Temperatur) ließe sich dann die Reaktions-(Dissociations-)wärme q berechnen. Eine direkte Bestimmung von K ist indessen nicht möglich, da das Mol.-Gew. des amorphen Schwefels unbekannt ist; dieses oder wenigstens das Verhältnis des Mol.-Gew. für gewöhnlichen u. amorphen Schwefel ist nach theoretischen Erwägungen zu ermitteln. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Schwefels ergiebt sich aus der Schmelzwärme, und die vorhandenen Mengen gewöhnlichen und amorphen Schwefels, sowie die umgewandelte Menge gewöhnlichen Schwefels lassen sich unter Annahme des entsprechenden Mol.-Gew. für den amorphen Schwefel nach der RAOULT'schen Formel berechnen.

Schwefel wird bei 168° plötzlich sehr zähe, u. das Fallen eines in den Schwefel getauchten Thermometers zeigt an, daſs dabei Umwandlung beträchtlicher Mengen gewöhnlichen Schwefels in eine energiereichere isomere Form stattfindet. Die Rückverwandlung geht sehr rasch vor sich, bei 155° ist der Schwefel wieder völlig dünnflüssig, und der auf 170° erhitzte Schwefel zeigt keinen viel niedrigeren Gefrierpunkt als der längere Zeit auf nur 140° erhitzte. Im erstarrenden Gemisch zeigt sich zunächst ein Sinken, dann Steigen — vielleicht verursacht durch freiwerdende Polymerisationswärme — und schlieſslich wieder Sinken der Temperatur. Zwischen 168° und 250° ist der Schwefel sehr zähe, bei fallender Temperatur nicht in dem Maſse wie bei steigender, oberhalb 250° aber ganz dünnflüssig. Wird der erstarrende Schwefel 15 Min. lang bei der Erstarrungstemperatur gehalten, so wird der gröſste Teil des amorphen Schwefels zurückverwandelt, zu möglichst vollständiger Umwandlung ist indessen längere Zeit nötig. Sehr hoch (250—360°) erhitzter Schwefel zeigt höheren Gefrierpunkt als solcher, der nur auf 170° erhitzt war. Gewisse Änderungen im Schmelzpunkt des auf ca. 350° erhitzten Schwefels deuten darauf hin, daſs sich bei höheren Temperaturen verwickeltere Gleichgewichtszustände ausbilden, die bei tiefen Temperaturen nur langsam rückgängig werden.

Die Unlöslichkeit des amorphen Schwefels in CS_2 glaubt Vf. darauf zurückführen zu können, daſs beim Schwefel Gleichgewichtsisomerie vorliegt, derzufolge es sich um die Ausbildung eines Gleichgewichtszustandes zwischen der amorphen u. der gewöhnlichen Form handelt. Wenn das Gebilde in bezug auf krystallisierten Schwefel übersättigt ist, wird dieser sich ausscheiden und so allmählich der amorphe in krystallisierten Schwefel übergeführt werden. Es kann aber auch das Umgekehrte stattfinden, z. B. beim Belichten einer Lsg. von gewöhnlichem Schwefel in CS_2 durch Sonnen-, Mg- oder elektrisches Licht; durch Photodissociation bilden sich aus den S_8-Molekülen die dem amorphen Schwefel entsprechenden niederen Moleküle. Da der amorphe Schwefel in CS_2 unl. ist, so scheidet er sich ab, und allmählich kann aller krystallisierter Schwefel in amorphen übergeführt werden.

Die physikalische Isomerie am Zinn. Das Zinn besitzt zwei Umwandlungspunkte, ist also trimorph; das elektrolytisch abgeschiedene Metall bildet keine Modifikation für sich. Der eine Umwandlungspunkt liegt bei etwa 200°, der andere bei mittlerer Temperatur.

Das bei tiefen Temperaturen stabile Zinn ist ein rötlich dunkelgraues Pulver mit D. 5,8, der Übergang in den niederen Aggregatzustand ist also mit Volumvermehrung verbunden. Die stenglige Modifikation des Zinns ist keine besondere Modifikation, sondern sie besteht aus gewöhnlichem Zinn, in dem sich dünne Lagen grauen Zinns gebildet haben; bei langdauernder Einw. von Kälte geht sie gänzlich in die graue Modifikation über. Benutzt man bei der Elektrolyse einer $SnCl_2$-Lsg.

eine Kathode von grauem Zinn, so scheidet sich nicht dieses, sondern gewöhnliches Zinn ab.

Wenn tiefe Temperatur auch günstig wirkt, so ist sie doch nicht die einzige, die Umwandlung des Zinns in die graue Modifikation herbeiführende Bedingung; welche Bedingungen aufserdem noch in Betracht kommen, läfst sich mit Sicherheit noch nicht angeben. Merkwürdig ist, dafs die einmal in der Kälte begonnene Umwandlung auch bei gewöhnlicher Temperatur fortschreitet. Bei höherer Temperatur, über 35°, findet wieder Umwandlung in die gewöhnliche Modifikation statt; der Umwandlungspunkt des grauen Zinns liegt also über Zimmertemperatur (17°), aber unterhalb 35°.

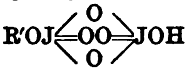
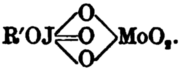
Physikalische Isomerie an einigen organischen Verbindungen. Das *Hexachlorketodihydrobenzol*, C_6Cl_6O, existiert in zwei physikalisch-isomeren Formen; es ist, gleichgültig, ob aus α- oder β-*Heptachlorketotetrahydrobenzol* (Zincke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 546; C. **94**. I. 678) dargestellt, monotrop-dimorph. — Ebenfalls monotrop-dimorph ist das *Nitrosobenzol*, C_6H_5NO, das sich durch schnelles Abkühlen seines Schmelzflusses in zwei physikalisch Isomere überführen läfst. — *Menthol*, $C_{10}H_{19}OH$, existiert dagegen in drei krystallisierten Modifikationen, die alle drei gleichzeitig aus dem Schmelzflusse erhalten u. unverändert wieder geschmolzen werden können; es ist monotrop-trimorph. (Liebig's Ann. **308**. 18—40. 1/8. [26/5.] Marburg. Chem. Univ.-Lab.) Hellr.

Anorganische Chemie.

C. Hugot, *Wirkung des Natriumammoniums und Kaliumammoniums auf Tellur und Schwefel.* Im weiteren Verlaufe seiner Arbeit (vergl. S. 515) hat Vf. nunmehr die Einw. des Na- und K-Ammoniums auf Tellur und Schwefel in gleicher Weise studiert. — Tellur: Ist das Alkalimetall im Überschufs, so bilden sich die *Monotelluride* Na_2Te u. K_2Te, weifse, amorphe, in fl. NH_3 unl., in W. l. MM., während im anderen Falle (Te im Überschufs) zuerst eine violette Lsg. entsteht, die bei —25° braun und dickflüssig wird und beim Rühren zu einer festen M. erstarrt. Letztere verflüssigt sich bei —15°; beim langsamen Verdunsten des NH_3 hinterbleiben die *Telluride* Na_2Te_3 u. K_2Te_3 bei gewöhnlicher Temperatur als krystallinische MM. von dunkelbrauner Farbe, die unter Druck NH_3 absorbieren und sich wieder verflüssigen. — Schwefel: Es entstehen hier im ersten Falle die *Monosulfide* Na_2S u. K_2S, im zweiten Falle die *Sulfide* Na_2S_5 u. K_2S_5, die im Aussehen u. in ihren Eigenschaften den Seleniden und Telluriden gleichen. Die Trennung der Sulfide Na_2S_5 und K_2S_5 vom überschüssigen S ist dadurch erschwert, dafs beide, der S und die Sulfide, in flüssigem NH_3 l. sind. Die gemeinsame Lsg. ist rot und wird selbst bei —79° nicht fest. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 388—90. [14/8.*] Bordeaux. Lab. f. industrielle Chemie d. Fakultät d. Wiss.) Düsterbehn.

Arthur Rosenheim und **Otto Liebknecht**, *Zur Kenntnis der Jodsäure und Überjodsäure.* I. *Die Jodsäure.* a. Verhalten der Jodsäure und Jodate in wässeriger Lösung. Vff. haben mit Hilfe chemisch-physikalischer Methoden ermittelt, dafs sich die normalen Jodate wie Salze einer einbasischen S. verhalten, dafs aber die Jods. selbst keine ein-, sondern vielmehr eine zweibasische S. $H_2J_2O_6$ von der ungefähren Stärke der Selens. ist. Die Bijodate sind daher atomistische Verbb. der Zus. $R'HJ_2O_6$.

b. Molybdänjodsaure Salze. Wird ein Alkalijodat längere Zeit mit etwas weniger als der dem Verhältnis 1:1 entsprechenden Menge MoO_3 gekocht, so krystallisieren aus dem Filtrate mikrokrystallinische, farblose, stark glänzende Prismen der komplexen Alkalisalze; diese sind sämtlich in W. swl. Untersucht wurden: *Kalium-*

molybdänjodat, $K_2OJ_2O_5 \cdot 2MoO_3$, *Natriummolybdänjodat*, $Na_2OJ_2O_5 \cdot 2MoO_3 + 2H_2O$, u. *Ammoniummolybdänjodat*, $(NH_4)_2OJ_2O_5 \cdot 2MoO_3$. Aus Leitfähigkeitsbestimmungen ergab sich, daſs in den Molybdänjodaten unzweifelhaft saure Salze vorliegen, doch gelang es nicht, durch Zusatz molekularer Mengen Alkali neutrale Salze darzustellen, es trat vielmehr völlige Spaltung in neutrales Jodat und saures Molybdat ein. Die komplexen Molybdänjodate entsprechen also in ihrer Konstitution den Bijodaten u. sind diesen analog zu formulieren $R'JO_3MoO_3$, entsprechend den von BLOMSTRAND vorgeschlagenen Konstitutionsformeln:  und .

Gelegentlich dieser Verss. gelang den Vff. die Darst. des schon oft gesuchten *Silberjodatammoniaks*, $AgJO_3 \cdot 2NH_3$, als die Lsg. von Silberjodat in konz. NH_3 über Ätzkali im geschlossenen Raum eingedunstet wurde; stark glänzende weiſse Nadeln, die sich am Lichte grauviolett färben.

II. *Die Überjodsäure.* a. Die Silberperjodate. Aus stark salpetersaurer Lsg. von $Na_2H_3JO_6$ (durch Einleiten von Cl in eine sd. Lsg. von 1 Tl. Jod u. 7 Tln. reinem Na_2CO_3 dargestellt) fällt $AgNO_3$ das *zweibasische Silberjodat*, $Ag_2H_3JO_6$, als gelbgrünen, krystallinischen Nd.; wird dagegen eine nur mit der zur Lösung des $Na_2H_3JO_6$ eben hinreichenden Menge HNO_3 versetzte Lsg. mit $AgNO_3$ bei 20°, 100° und 50° gefällt, so resultieren die Salze $Ag_2H_3JO_6$, Ag_3JO_5, während das dritte ein Gemenge beider Salze ist. Beim Kochen mit W. verliert das Salz $Ag_2H_3JO_6$ zunächst H_2O und geht in Ag_2HJO_5 über, bei weiterem Kochen verliert es aber Jods., und es hinterbleibt schlieſslich das Salz Ag_5JO_6. Wie W., so wirkt auch NH_3 auf das zweibasische Silbersalz in gelöster oder fester Form unter B. des *fünfbasischen Silberperjodates*, Ag_5JO_6, ein; dagegen wird durch Einw. von Ag_2O das *dreibasische* Silbersalz, Ag_3JO_5, als schwarzes, deutlich krystallinisches Pulver erhalten. Auch durch doppelte Umsetzung einer Suspension von $Na_2H_3JO_6$ in kaltem W. mit überschüssigem $AgNO_3$, sowie von Mononatriumjodat mit $AgNO_3$ entsteht das fünfbasische Silbersalz. Daraus ist zu schlieſsen, daſs dieses das normale sein dürfte, während die anderen saure Salze einer Überjods., H_5JO_6, sind. Für die Existenz eines vierbasischen Salzes $(Ag_2O)_4J_2O_7$ haben sich keine Anhaltspunkte ergeben.

b. Verhalten der Perjodate in wässeriger Lösung. Aus Leitfähigkeitsbestimmungen am Mononatriumperjodat ergiebt sich, daſs es als das normale einbasische Salz einer einbasischen Metaüberjods., HJO_4, anzusehen ist. Dagegen sind die mehrbasischen Salze mit starken Basen unbeständig in wss. Lsg. und verhalten sich wie basische Salze; die Überjodsäure zeigt also ein der Phosphorsäure sehr ähnliches Verhalten.

c. Wolframüberjods. Salze. Daſs die Überjods. eine fünfbasische S. ist, geht ferner aus dem Studium ihrer komplexen Verbb. mit Wolframs. hervor; es lieſsen sich solche der *Hexawolframüberjodsäure* und *Monowolframüberjodsäure* gewinnen. Analysiert wurden von ersteren das Na-Salz, $5Na_2OJ_2O_7 \cdot 12WO_3 + 16H_2O$, das K-Salz ($+ 8H_2O$), das Sr-Salz ($+ 28H_2O$) und das Ba-Salz ($+ 12H_2O$), von letzteren das Trinatriummonowolframperjodat, $3Na_2OJ_2O_7 \cdot 2WO_3 + 4H_2O$, u. das Diammoniumnatriumsalz, $2(NH_4)_2ONa_2OJ_2O_7 \cdot 2WO_3 + 16H_2O$. Bestätigt wurde die Annahme, daſs die Überjods. fünfbasisch ist, weiterhin durch die Messung der Leitfähigkeit und der Überführungszahlen an den Salzen der Hexawolframperjods. und der entsprechenden Molybdänverb. (LIEBIG's Ann. **308**. 40—67. 1/8. [25/4.] Berlin N. Wiss. chem. Lab.) HELLE.

L. W. Winkler, *Löslichkeit des Broms in Wasser.* Vf. hat die Löslichkeit des flüssigen Broms, sowie des Bromdampfes in Wasser bei verschiedenen Temperaturen studiert. Als Mittelwerte von je sechs in sich recht gut stimmenden Messungen wurde gefunden:

Grade C.	100 Gew.-Tle. W. lösen	1 Gew.-Tl. Brom löst sich in
0,00	4,167 Gew.-Tle. Br	24,00 Gew.-Tln. W.
10,34	3,740 „	26,74 „
19,96	3,578 „	27,94 „
30,17	3,437 „	29,10 „
40,03	3,446 „	29,02 „
49,85	3,522 „	28,39 „
Bedeutend weniger Brom löst sich im eiskalten W. bei Ggw. von Bromhydrat:		
0,0	2,359 „	42,39 „
5,12	3,808 „	26,26 „

Der Bromdampf löst sich nach dem Henry-Dalton'schen Gesetz dem Drucke proportional. Die Bestimmungen gaben die Mittelwerte:

Grade C.	Druck Millimeter	Absorptions-koeffizient	Grade C.	Druck Millimeter	Absorptions-koeffizient
0,0	56—13	60,53	50,25	274—53	6,50
9,94	89—16	35,22	60,04	314—46	4,84
20,64	138—9	20,87	69,98	154—54	3,82
30,38	179—12	13,65	80,22	396—74	2,94
40,31	229—26	9,22			

Die durch die Temperatur verursachte Veränderung des Absorptionskoeffizienten des Bromdampfes unterliegt ebenfalls der vom Vf. (Z. physik. Ch. **9**. 171; C. **92**. I. 583) aufgestellten Gesetzmäſsigkeit, die durch die Formel ausgedrückt wird:

$$\frac{\beta_0 - \beta_t}{\beta_0} = \frac{\mu_0 - \mu_t}{\mu_0} \cdot \frac{\sqrt[3]{m}}{k}.$$

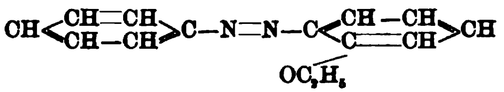
Hierin bedeutet β_0 den Absorptionskoeffizienten des Gases bei 0°, β_t denselben bei $t°$, μ_0 und μ_t die innere Reibung bei den entsprechenden Temperaturen, m das Molekulargewicht des Gases. Der Wert k ist, aus den Absorptionskoeffizienten bei 0° und 20° der Gase H, O, N, Co u. NO berechnet, im Mittel = 3,785, aus denen des Bromdampfes ergiebt sich der Wert 3,675. Die Übereinstimmung ist um so genügender, als die innere Reibung des Bromw. von der des reinen W. etwas abweicht. Vom flüssigen Brom löst sich in W. nur so viel, als dem Absorptionskoeffizienten des Bromdampfes und der Tension des flüssigen Broms entspricht. Die Tension des flüssigen Broms läſst sich für je eine bestimmte Temperatur durch die Formel berechnen: $\frac{b \cdot 760}{\beta \cdot v \cdot 0{,}0071426}$. Hierin bedeutet b, wie viel flüssiges Brom von 1 g W. gel. wird, β den Absorptionskoeffizienten des Bromdampfes, v das spezifische Volum des W. bei derselben Temperatur, 0,0071426 ist das Gewicht von 1 ccm Bromdampf bei 0° und 760 mm Druck. Hiernach berechnete und gefundene Tensionen stimmten gut überein.

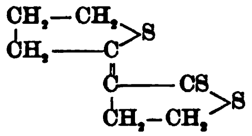
Aus den Verss. ergiebt sich, daſs das flüssige Brom eigentlich in W. unl. ist, und sich nur der Dampf desselben löst, eine Folgerung, die sich verallgemeinern läſst, z. B. auf Jod. Allgemein lieſse sich der Absorptionskoeffizient der in W. swl. flüchtigen Fll. berechnen, wenn man die Löslichkeit in W. und die Tension in Betracht zieht. (Chem.-Ztg. **23**. 687—89. 23/8. Univ.-Lab. von Prof. C. v. Than in Budapest.) Woy.

Georges Viard, *Zersetzung des Monomanganophosphats durch Wasser bei 0° und 100°.* Die Zers. des Monomanganophosphats, $(PO_4)_2MnH_4 + 2H_2O$, durch W. führt nach Erlenmeyer und Heinrich (Liebig's Ann. **190**. 191; C. **78**. 147) in der Kälte zur B. von Dimanganophosphat, $(PO_4)_2Mn_2H_2 + 6H_2O$ u. in der Wärme zur B. von Ditrimanganophosphat, $(PO_4)_2Mn_2H_2 + (PO_4)_2Mn_3 + 4H_2O$. Vf. hat diese Zers. bei 0° u. 100° quantitativ verfolgt. Aus den Versuchsresultaten, welche in Tabellen und Kurven dargestellt sind, ergiebt sich, daſs bei 100° bis zu einem Gehalt von 20 Tln. des einbasischen Salzes auf 100 Tle. W. die Zers. genau in derselben Weise erfolgt, wie sie von Joly (C. r. d. l'Acad. des sciences **97**. 1480; **98**. 1244; C. **84**. 83. 486) für die Ba- und Ca-Phosphate beobachtet worden ist: Die Zers. wird mit der Vermehrung der Menge des Salzes gröſser. Bei einer gröſseren Konzentration (>20%) findet das umgekehrte statt. Bei der Einw. von W. bei 0° ist die Zers. um so gröſser, je geringer die Wassermenge ist. Bei einem groſsen Überschuſs von W. (z. B. 1 g Salz auf 100 g W.) kann das Salz sich ohne Zers. auflösen. Das bei 100° entstehende unl. Salz ist stets das Ditrimanganophosphat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 412—14. [21/8.*] Polytechn. Schule.) Hesse.

Organische Chemie.

O. Tietze, *Krystallographische Untersuchung einiger organischer Verbindungen.* 1. *Isooxy-3,7-dimethylharnsäure*, $C_7H_{10}N_4O_5$ [Clemm, Darsteller (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1450)]. F. 201—203°. Krystalle aus W. Monoklin, 0,796 466 : 1 : 1,217 83, ac = 83° 9′ 22″. Krystalle wasserklar, gut ausgebildet, vollkommen spaltbar parallel dem Klinopinakoid. — 2. *Benzolazo-o-phenetol*, Formel I. [Franz, Darsteller (Inaug.-Diss. Berlin 1899)]. F. 43—44°. Krystalle aus Petroleumäther. Monoklin, 1,508 89 : 1 : 2,850 50, ac = 84° 58′ Blutrote Tafeln mit stark glänzenden Flächen u. geringer Spaltbarkeit nach der Basis. — 3. *Trithiodibutolakton*, Formel II. [Weigert, Darsteller (Inaug.-Diss. Berlin 1899)].

I. 

II. 

F. 114°. Krystalle aus Bzl. Triklin, 0,736 921 : 1 : 0,803 146, bc = 125° 23′ 40″, ac = 95° 5′ 16′, ab = 93° 15′ 52″. Nach dem Pinakoid tafelförmige und nach der Vertikalaxe gestreckte Krystalle mit vorzüglicher Spaltbarkeit nach dem Brachypinakoid. (N. Jahrb. f. Mineral. **1899**. II. 87 bis 98. Berlin.) Hazard.

Berthelot und **Delépine**, *Untersuchungen über die Metallderivate des Acetylens.* Die vorliegende, sehr ausführliche thermochemische Arbeit betrifft das Acetylensilber und dessen Salze. Vom thermochemischen Standpunkte aus sind einerseits das Acetylen und die Metallverbb. desselben C_2H_2 u. C_2M_2 mit dem Ammoniak und den Nitriden NH_3 und NM_3, andererseits die Derivate der Metallacetylenverbb. $(C_2M_2)R$ mit denen des Ammoniums $(NH_4)R$ vergleichbar. — I. *Acetylensilber*, C_2Ag_2. Die sich zwischen C_2H_2 und ammoniakalischem Silbernitrat in der kalorimetrischen Bombe abspielende Rk.:

$$C_2H_2 \text{ (gel.)} + 2(AgNO_3 \cdot 2NH_3) \text{ (gel.)} = C_2Ag_2 \text{ (gefällt)} + 2NH_4NO_3 \text{ (gel.)} + 2NH_3 \text{ (gel.)}$$

entwickelt bei 17° + 15,55 Cal., woraus folgt:

$$C_2 + Ag_2 = C_2Ag_2 \text{ (gefällt)} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot -87{,}15 \text{ Cal.}$$

Der Nd. entspricht, bei 90° getrocknet, genau der Formel C_2Ag_2, er verliert, an der Luft getrocknet, sehr schnell das anfangs in ihm enthaltene W., so daſs die B. eines Oxyds $(C_2HAg_2)_2O$ hier nicht wohl angenommen werden kann. C_2Ag_2 explodiert bei vorsichtigem Erhitzen im Vakuum mit kurzem Knall und gleichzeitigem Auftreten einer rötlichen Flamme und Abscheidung von Kohlenstoff. Vff. knüpfen hieran eingehende Betrachtungen. Feuchtes C_2Ag_2 explodiert noch heftiger.

Vff. erklären alsdann die verschiedenartige Einw. von HCl, HNO_3 und H_2SO_4 auf das Acetylensilber. Erstere regeneriert C_2H_2, die beiden letzteren SS. zerstören das C_2Ag_2 vollständig unter beträchtlicher Wärmeentw. und selbst unter Explosionserscheinungen. Das Acetylen ist durch seine Fähigkeit, Metallsubstitutionsprodd. zu bilden, mit den Wasserstoffss., speziell mit H_2S und selbst mit den Sauerstoffss. zu vergleichen. Vff. behandeln sodann die Beziehungen zwischen den Verbb. des H, Na u. Ag, d. h. die Substitution des H in den Wasserstoffss. durch Na u. Ag und weiter die sich zwischen den Acetylenverbb. und W. abspielenden Rkk. vom thermochemischen Standpunkt aus.

II. Salze des Acetylensilbers: Untersucht wurden das Nitrat, die Sulfate, Chloride und Jodide, die sich alle von einem gemeinsamen Radikal C_2Ag_3 ableiten. Verschiedene Thatsachen deuten auch auf die Existenz eines intermediären Radikals C_2HAg_2 hin. — *Nitrat des Acetylensilbers*: $(C_2Ag_3)NO_3$: Im Kalorimeter wurde gefunden:

$$C_2H_2 \text{ (Gas)} + 3AgNO_3 \text{ (verd.)} = (C_2Ag_3)NO_3 \text{ (gefällt)} + 2HNO_3 \text{ (verd.)} \cdots\cdots +32{,}4 \text{ Cal.}$$
$$C_2H_2 \text{ (gel.)} + 3AgNO_3 \text{ (verd.)} \cdots\cdots +27{,}1 \text{ Cal.}$$

Hieraus ergiebt sich die Lösungswärme des C_2H_2 zu +5,3 Cal. und die Bildungswärme des Nitrats aus den Elementen zu —54,3 Cal., die aus C_2Ag_2 + $AgNO_3$ (fest) zu +4,15 Cal., $AgNO_3$ (gel.) zu +9,85 Cal. Die Zers. des Nitrats durch HCl und NH_3 geht in folgender Weise vor sich:

$$(C_2Ag_3)NO_3 + 3HCl \text{ (verd.)} = 3AgCl + HNO_3 \text{ (verd.)} + C_2H_2 \text{ (Gas)} \cdots\cdots +24{,}4 \text{ Cal.}$$
$$(C_2Ag_3)NO_3 + 2NH_3 \text{ (gel.)} = C_2Ag_2 + NO_3NH_3(NH_3Ag) \text{ (gel.)} \cdots +3{,}6 \text{ Cal.}$$

Durch HNO_3 wird das Nitrat völlig zerstört. — *Sulfate des Acetylensilbers*: 1. $\left.\begin{matrix}C_2Ag_3\\Ag\end{matrix}\right\}SO_4$, das direkte Einwirkungsprod. von gasförmigem C_2H_2 auf eine überschüssige Silbersulfatlsg., weiſser Nd. Detoniert im Vakuum schwach wie folgt:

$$C_2Ag_4SO_4 = Ag_4 + SO_2 + {}^3/_2(CO_2 + CO) + {}^1/_2C.$$

Die Bildungswärme aus C_2H_2 (gel.) und Ag_2SO_4 (gel. u. im Überschuſs) beträgt +21,2 Cal., die aus den Elementen +83,3 Cal. und die aus C_2Ag_2 + Ag_2SO_4 +3,35 Cal. Durch weiteres Einleiten von C_2H_2 in die Ag_2SO_4-Lsg. wandelt sich das Salz 1. in einen gelblichen Körper von der Zus. $(C_2Ag_3)_2SO_4$ + $C_2Ag_2 \cdot AgSO_4$ um. Läſst man dieses Sulfat lange Zeit mit einer wss. C_2H_2-Lsg. in Berührung, so erhält man schlieſslich das 3. Sulfat, $(C_2Ag_3)_2SO_4$. Aus der Zers. des Salzes im Kalorimeter durch verd. HCl bei 21,8°:

$$SO_4(C_2Ag_3)_2 + 6HCl \text{ (gel.)} = 6AgCl \text{ (fest)} + 2C_2H_2 \text{ (gel.)} + H_2SO_4 \text{ (gel.)} \cdots\cdots +39{,}3 \text{ Cal.}$$

folgt die Bildungswärme aus den Elementen zu +2,8 Cal. u. die aus Ag_2SO_4 (fest) und $2C_2Ag_2$ (fest) zu +10 Cal.

Chloride des Acetylensilbers: 1. $(C_2Ag_3)Cl$, durch Einleiten von wenig C_2H_2 in eine ammoniakalische Lsg. frisch gefällten AgCl, bis etwa zwei Drittel des letzteren ausgefällt sind, was durch das Erscheinen einer dünnen, gelblichen Haut erkennbar wird. Weiſser Nd. Aus der Zers:

$C_2Ag_2Cl + 2HCl$ (gel.) $= 3AgCl + C_2H_2$ (gel.) · · · +11,8 Cal.

folgt die Bildungswärme aus den Elementen zu —56,4 Cal., die aus $C_2Ag_2 + AgCl$ zu +1,75 Cal. — 2. $C_2Ag_2Cl \cdot C_2Ag_2$ oder $C_2Ag_2(C_2Ag_2)Cl$. Eine ammoniakalische AgCl-Lsg., die mit HCl bis zur Grenze der Löslichkeit des AgCl versetzt ist, wird mit C_2H_2 gesättigt. Citronengelber Nd., detoniert etwas heftiger, wie das vorhergehende Chlorid. Aus der Zers.:

$C_2Ag_2Cl \cdot C_2Ag_2 + 4HCl$ (gel.) $= 5AgCl + C_2H_2$ (gel.) · · · +23,3 Cal.

folgt die Bildungswärme aus den Elementen zu —141,5 Cal. — Durch fortgesetzte Einw. des C_2H_2 auf die AgCl-Lsg. entsteht schliefslich bei Ggw. überschüssigen NH_3 das C_2Ag_2:

$C_2Ag_2Cl \cdot C_2Ag_2 + C_2H_2 + 2NH_3 = 3C_2Ag_2 + 2NH_4Cl$ (gel.) · · +7,75 Cal.

Jodide des Acetylensilbers: 1. $C_2Ag_2J + AgJ$: Eine Lsg. von AgJ in einer KJ-Lsg. mit oder ohne Zusatz von NH_3 wird durch C_2H_2 nicht gefällt. Ein Nd. der genannten Zus. entsteht erst auf Zusatz von ein wenig KOH. Gelber Nd., detoniert schwach mit Flamme. Aus der Zers:

$C_2Ag_2J \cdot AgJ + 2HCl$ (gel.) $= C_2H_2$ (gel.) $+ 2AgCl + 2AgJ$ · · +12,65 Cal.

ergiebt sich die Bildungswärme aus den Elementen zu —57,85 Cal. Vff. haben auch die entsprechende, zinnoberrote *Acetylenkupferverbindung* $C_2Cu_2J \cdot CuJ$ dargestellt. — 2. C_2Ag_2J, durch Einw. einer überschüssigen KJ-Lsg. auf $(C_2Ag_2)NO_3$, bis die Fl. alkalisch ist. Grüner Nd., der heftig detoniert. Die Zers. der feuchten M. im Kalorimeter:

$C_2Ag_2 \cdot AgJ + 2HCl$ (gel.) $= 2AgCl + C_2H_2$ (gel.) · · · +13,85 Cal.

führt zur Bildungswärme (aus den Elementen) = —73,2 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 361—78. [14/8.*].) DÜSTERBEHN.

Heinrich Biltz und **Albert Wienands**, *Über die Oxydation von Aldehydphenylhydrazonen zu α-Diketonosazonen.* Vff. teilen mit, dafs es ihnen nach der LIEBIG's Ann. **305**. 165; C. **99**. I. 979 beschriebenen Methode der Oxydation durch Luft gelungen ist, auch die Phenylhydrazone des Anisaldehyds, Piperonals, Cuminols und Vanillins in die entsprechenden Diketonosazone überzuführen, und zwar liefern Anisaldehyd u. Piperonal α-, in β-Verbb. umwandelbare Osazone, während Cuminol und Vanillin wahrscheinlich β-Osazone liefern.

Aus allen mitgeteilten Verss. ergiebt sich, dafs A., Alkali und W. zum Eintritt der Rk. durchaus erforderlich sind; die Ausbeuten sind am besten, wenn in stark verd. Lsgg. bei möglichst niederer Temperatur gearbeitet wird. Leicht zers. Aldehydphenylhydrazone, sowie auch das des m-Nitrobenzaldehyds liefern keine Osazone; bei den drei Oxybenzaldehyden scheint die Besetzung der dem OH benachbarten Stelle schützenden Einflufs auszuüben und, wie der Salicylaldehyd zeigt, die B. von Osazonen zu begünstigen.

Cuminilosazon. Mkr. blafsgelbe Kryställchen (aus Chlf. und A.) oder gröfsere, zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus A.), F. 253° (geringe Zers.), unl. in Lg., wl. in A. und Ä., leichter l. in h. Bzl., Chlf., Aceton, Äthylacetat. Wird im Sonnenlichte hellziegelrot, entfärbt sich im Dunkeln. Ist identisch mit direkt aus Cuminil dargestelltem Cuminilosazon und daher wahrscheinlich β-Verb.; läfst sich nicht in ein höher schm. Isomeres umlagern. Beim Kochen mit Acetanhydrid und Na-Acetat entsteht ein schlecht charakterisiertes Acetat. Verss. zur Darst. von Cuminilmonophenylhydrazon schlugen fehl.

Anisil-α-osazon. Blafsgelbe Nädelchen (aus Chlf. u. A.), F. 171° (Zers.), unl. in Lg., wl. in A. und Ä., leichter l. in h. Bzl., Chlf., Eg. Wird im Tageslichte

bräunlichrot und entfärbt sich im Dunkeln. — *Anisil-β-osazon.* Entsteht aus dem α-Osazon beim Sd. mit Eg., Phenylhydrazin oder Äthylbenzoat, sowie direkt aus Anisil; gelbliche Nädelchen (aus Eg.), F. 197°, unl. in Lg., wl. in A. u. Ä., leichter l. in Bzl., Chlf., CS_2 und Eg. Färbt sich am Lichte bräunlichrot und entfärbt sich im Dunkeln. Ein Monophenylhydrazon ist nicht darstellbar.

Piperil-α-osazon. Mikr. gelbliche Nädelchen (aus Bzl. und A.), F. 183—184° (Zers.), unl. in Lg., wl. in A. u. Ä., leichter l. in Bzl., Chlf., Eg., Äthylacetat, CS_2; färbt sich im Lichte bräunlichrot u. entfärbt sich im Dunkeln. Geht beim Kochen mit Phenylhydrazin in das *Piperil-β-osazon,* hellcitronengelbe Nädelchen, F. 219° bis 220°, über.

Piperil. Entsteht durch Oxydation von Piperoïn in sd. alkoh. Lsg. mit FEHLING'scher Lsg. oder in alkal. Lsg. durch Oxydation mit Luft. Strahlenförmig vereinigte hellgelbe Prismen, F. 171,5°, unl. in Lg., wl. in A., ll. in h. Bzl., Chlf., Eg. Läfst sich durch Einw. von Alkalien nicht in Piperils. überführen. Das aus Piperil zu erhaltende β-Osazon ist identisch mit dem durch Umlagerung aus dem α-Osazon entstehenden. — *Piperilmonoxim.* Tritt nicht in stereoisomeren Formen auf; farblose, derbe Krystalle (aus A.), F. 199°, unl. in Lg., wl. in Ä. und W., ll. in h. Bzl., Eg., A., Chlf. — Acetat, Krystalle (aus Chlf. und Lg.), F. 124°. — *Piperildioxim.* Flache, glasglänzende Prismen (aus A.), F. 244° (Zers.), unl. in Lg., wl. in W., Ä., Bzl., Chlf., ll. in h. A. und Eg.

Vanillilosazon. Mkr. weifse Nädelchen (aus Acetessigester u. A.), F. 199—200° (Zers.), unl. in Lg., wl. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg.; ll. in w. Acetessigester, lichtbeständig. Wird bei 170° nicht in ein Stereoisomeres umgewandelt und gehört daher wahrscheinlich der β-Reihe an. Durch Erhitzen mit verd. HCl ist kein Vanillil zu erhalten; Acetylchlorid oder Acetanhydrid liefern eigenartige Acetate.

Oxydation des Acetaldehydphenylhydrazons durch Luft. Dieselbe führt zur B. von Acetophenon (vgl. dazu v. PECHMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31.** 2124; C. **98.** II. 761.) (LIEBIG's Ann. **308.** 1—17. 1/8. [4/6.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.)

HELLE.

H. W. Wiley, *Abscheidung von Proteïnsubstanzen von den Fleischbasen durch Chlor und Brom.* Die vom Vf. angewendete Methode gründet sich auf die Eigenschaft der wasserl. Proteïnsubstanzen, durch Cl u. Br fällbar zu sein. Die trockenen, fein zerteilten und durch Waschen mit Ä. von Fett befreiten Substanzen werden mit kaltem und hierauf mit heifsem W. ausgezogen und der unl. Teil durch Filtration vom l. getrennt. Die Differenz zwischen dem N-Gehalt der ursprünglichen Probe und dem im unl. Teil, multipliziert mit 6,25, giebt den Gehalt an in W. unl. Proteïnstoffen. Das Filtrat wird mit HCl angesäuert und mit Brom unter öfterem Schütteln oxydiert. Nach längerem Stehen, über Nacht, wird durch ein Filter abgegossen, und der Nd. mit W. ausgewaschen, wobei sich das Waschwasser mit überschüssigem Br sättigt. Der Nd. enthält die Proteïnsubstanzen; der Gehalt an Fleischbasen wird durch Multiplikation der Differenz des Gesamtgehaltes an N und dem der Summe der l. u. unl. Proteïnstoffe entsprechenden N-Gehalt mit 3,12 berechnet. In einer Probe des LIEBIG-Company-Extraktes hat der Vf. den Gehalt an Proteïnstoffen zu 8,92%₀ bestimmt; frühere Verss. haben niedrigere Zahlen ergeben. (Chem. News **80.** 88—89. 25/8.)

BÖTTGER.

Berthelot, *Reaktionen des Argons und Stickstoffs mit den Quecksilberradikalen.* Im Anschlufs an seine letzten Verss. über die Vereinigung des Argons und N mit verschiedenen organischen Verbb. unter dem Einflufs der dunklen elektrischen Entladungen (S. 359) hat Vf. direkt die Rk. zwischen diesen Gasen und Quecksilberdimethyl- und -diphenyl studiert. Das *Quecksilberdimethyl* wird in Ggw. von Argon in H, CH_4 (oder C_2H_6) u. Hg zers. Argon wird hierbei nicht absorbiert, desgleichen

tritt keine bemerkenswerte Lumineszenz auf. Im Gegensatz hierzu absorbierte das Quecksilberdimethyl (0,2576 g) 0,22 g N_2 und bildete ein Gas, bestehend aus $H_2 + \frac{1}{4}CH_4$. Die Zus. des Kondensationsprod. entsprach der Formel $C_2H_{2,4}N_{0,50}$. — Bei der Einw. des *Quecksilberdiphenyls* auf Argon trat nach 2 Stdn. die grüne Lumineszenz ein. Nach 23 Stdn. waren 5,1% des Argonvolums absorbiert; der Rest, mit einer neuen Menge Quecksilberdiphenyl zusammengebracht, verringerte sich innerhalb 18 Stdn. um weitere 3,8%. — Die grüne Lumineszenz tritt, wie aus den Verss. hervorgeht, bei Methylderivaten nicht auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 378 bis 379. [14/8.*].) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Jan Sosnowski, *Beiträge zur Chemie der Zelle. Vorläufige Mitteilung.* Die aus dem gewöhnlichen Heuinfus isolierten Infusorien sind ll. in 0,2%igen kaustischen Alkalien und in 0,3%iger Sodalsg.; es bleiben nur einige glänzende Körnchen ungel. Die Lsgg. geben die Biuretrk., die Parämacien selbst die MILLON'sche Rk. Sie scheinen schwer von Pepsinsalzs. angegriffen zu werden. Die wss. Extrakte der mit Quarzpulver verriebenen Infusorien enthalten bei neutraler Rk. nicht koagulierbare Eiweifsstoffe, die durch Ansäuern und durch Kochsalz zum Teil fällbar sind. Die Proteïnsubstanzen des wss. Extraktes werden durch Barythydrat vollkommen gefällt; diese Ndd. sind phosphorhaltig, auch nach Erschöpfung mit schwacher Salzs., A. u. Ä. Nach Extraktion der Zellen mit A., der Fette, Lecithine etc. aufnimmt, wird durch 0,2%ige Natronlauge nur ein Teil gel., der aus der alkal. Lsg. durch Essigs. gefällt wird, die Biuretrk. giebt, phosphorhaltig ist u. beim Kochen mit Phloroglucinsalzs. den für Pentosen charakteristischen Streifen zeigt. (Centr.-Bl. f. Physiol. **13**. 267—70. 19/8. [4/8.] Jena. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Em. Bourquelot u. **H. Hérissey**, *Über die Zusammensetzung des Eiweifsstoffes der Samen des Johannisbrotbaumes.* Vor kurzem (S. 482) berichteten Vff., dafs der gröfste Teil des Eiweifsstoffes der Samen des Johannisbrotbaumes durch mäfsige Hydrolyse in Lsg. geht, und dafs diese Lsg. d-Mannose und d-Galaktose enthält. Es fragte sich noch, ob der durch diese Hydrolyse erhaltene Zucker einzig u. allein aus Mannose und Galaktose bestehe, ferner, in welchem Mengenverhältnis beide Zucker zu einander stehen, und wie der bei der Hydrolyse ungel. gebliebene Teil des Eiweifses zusammengesetzt sei. Vff. konnten, indem sie die Mannose als Hydrazon (S. 573) u. die Galaktose nach dem Verf. von KENT u. TOLLENS als Schleims. wogen, nachweisen, dafs der durch mäfsige Hydrolyse gewonnene Zucker thatsächlich nur aus Mannose und Galaktose, und zwar im Verhältnis von 83,5 : 16,5 besteht. Sie haben weiter den unl. Teil der Hydrolyse nach BRACONNOT-FLECHSIG (Behandeln in der Kälte mit einer Mischung aus 125 g konz. H_2SO_4 und 42 g W., Verdünnen auf 5 l, Filtrieren und zweistündiges Kochen) unterworfen und konstatiert, dafs der hierbei gebildete Zucker fast ausschliefslich aus Mannose besteht, Galaktose aber nicht enthielt. Dextrose liefs sich nicht nachweisen. — Die im Sameneiweifs des Johannisbrotbaumes sich vorfindenden Kohlehydrate bestehen demnach aus einem Gemisch von Galaktoseanhydriden (Galaktanen) u. Mannoseanhydriden (Mannanen) in mehr oder weniger kondensiert-molekularem Zustand. Die Gesamtmenge der ersteren und der gröfste Teil der letzteren befindet sich im Zustande der Hemicellulosen, der Rest der letzteren in dem der Mannocellulose. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 391—93. [14/8.*].) DÜSTERBEHN.

L. Marchlewski, *Fortschritte und Rückschritte auf dem Gebiete der Chlorophyllforschung.* Vf. giebt zuerst einen Überblick über die spektroskopische Unters. des *Chlorophylls* und seiner Derivate (KRAUS, SCHUNCK, MARCHLEWSKI, TSCHIRCH),

deren Resultate gestatten, das sehr empfindliche u. schwer darstellbare Chlorophyll zu charakterisieren, von den begleitenden gelben Farbstoffen zu unterscheiden und ferner durch Vergleich der Absorptionsspektren den schrittweisen Abbau bis zum *Phylloporphyrin* zu verfolgen. Letzteres ist auch in optischer Beziehung dem *Hämatoporphyrin* sehr ähnlich. — Ein annähernd reines Chlorophyll hat Stoklasa isoliert. Da dieses Präparat Phosphor enthält, ist die Auffassung des Chlorophylls als *Lecithin* (Hoppe-Seyler) wieder sehr wahrscheinlich geworden. Die einfache Formel wäre dann:

$$\begin{array}{l} CH_2\text{——}CH\text{—}CH_2\cdot O\cdot PO(OH)\cdot O\cdot C_2H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH \\ \;\,|\qquad\quad\;\; | \\ O\text{—}X\text{—}O \end{array}$$

Mit X bezeichnet Vf. das färbende Prinzip, das die beiden Fettsäureradikale der gewöhnlichen Lecithine vertritt. Dieses ist sehr empfindlich, wird schon durch Pflanzenss. verändert u. bei der Spaltung des Lecithins durch starke SS. zu *Phyllocyanin*, weiter über *Phyllotaonin* zu *Phylloporphyrin* abgebaut. Vf. wendet sich sodann gegen Bode und Kohl (Bot. Centr.-Bl. **19**. 417; C. **98**. I. 992), die das X als „Chlorophyll" bezeichnen u. annehmen, daſs es bei der Spaltung des Lecithins durch SS. als „Säurechlorophyll" (Phyllocyanin) und durch Natronlauge als Natriumsalz des Chlorophylls (Alkachlorophyllnatriumsalz) isoliert werde. Danach müſsten die beiden Verbb. in einander durch Alkalien oder SS. umwandelbar sein; dies ist nicht der Fall, sondern man erhält dabei Phyllotaonin und dessen Alkyläther. Vf. giebt dann eine Beschreibung der wichtigsten Chlorophyllderivate: *Phyllocyanin*, dunkelblaue, mkr. Krystalle. Alkoh. u. äth. Lsg. olivgrün. Spektrum (im weniger brechbaren Teil) fünf Bänder. Wird durch Mineralss. in Salze verwandelt, durch Essigs. nicht; aus Eg. krystallisierbar. Alkalien lösen zu Salzen des Phyllotaonins. *Phyllotaonin*, dunkelstahlblaue, meſsbare Krystalle. In W. unl. Lsgg. und Spektrum in neutralen Mitteln dem Phyllocyanin sehr ähnlich. Wird schon durch Essigs. in ein Salz übergeführt u. liefert beim Kochen mit Eg. eine *Acetylverbindung*. In Alkalien ll. und durch SS. unverändert fällbar. — *Äthylphyllotaonin*. B. aus dem vorigen durch HCl in alkoh. Lsg. Dunkelstahlblaue, prächtige Nadeln. Die Lsgg. sind grau- bis stahlblau mit rotem Stich im auffallenden Licht. Spektrum (fünf Bänder im wenig brechbaren Teil) wird durch HCl stark verändert. Ist basisch; in Alkalien unl. u. giebt damit beim Kochen Salze des Phyllotaonins. — *Alkachlorophyll*. Noch nicht krystallisiert gewonnen. Lsg. in Alkalien, A. und Ä. prächtig grün. Durch alkoh. Salzs. entsteht Äthylphyllotaonin, durch Essigs. Phyllotaonin. — Gelbe Farbstoffe sind als Begleiter des Chlorophylls mindestens drei vorhanden. (Chem.-Ztg. **23**. 689—93. 23/8.) Rassow.

H. E. Th. van Sillevoldt, *Derrid und Pachyrhizid. Beitrag zur Kenntnis der indischen Fischgifte.* Die betäubenden Fischgifte finden sich zum groſsen Teil in der Familie der Papilionaceen. Die Bestandteile der Wurzel von Derris elliptica Benth. und der Samen von Pachyrhizus augulatus Rich. wurden bereits 1890 von Greshoff untersucht. Das Derrid wird bereitet, indem man den gepulverten Wurzelbast zunächst durch Ausziehen mit W. von Farbstoffen und Tannin befreit, dann bei niederer Temperatur trocknet und mit 96%igem A. auskocht. Das rohe, harzartige Prod. wird in Ä. gel. und mit PAe. gefällt. Es ist lichtgelb, hat F. 73°, ll. in Ä., A., Bzl., Aceton, Eg., Essigäther und CS_2, wl. in PAe., unl. in W. Die alkoh. Lsg. reagiert schwach sauer. In H_2SO_4 l. es sich braunviolett, durch Zusatz von W. wird es gefällt. Es hat die Zus. $C_{33}H_{30}O_{10}$. Durch Kochen mit alkoh. HCl geht es in ein Anhydroderivat, $C_{33}H_{28}O_9$, über, welches sich auch schon im rohen Derrid findet und beim Ausziehen mit Ä. zurückbleibt. Dieses bildet feine Nädelchen, F. 214°. Acetyl- oder Benzoylderivate vom Derrid konnten nicht erhalten werden. Dagegen wurden drei OCH_3-Gruppen nachgewiesen, auch im Anhydroderivat.

Aus diesem entsteht bei Behandlung mit HJ ein Körper der Zus. $C_{30}H_{19}O_6(OH)_3$, F. 240°. Mit Phenylhydrazin scheint das Derrid eine Verb. einzugehen.

Die Bereitung des Pachyrhizids ist die gleiche wie die des Derrids. Es hat F. 81°, im übrigen dieselben Eigenschaften wie Derrid. Seine Zus. ist $C_{30}H_{24}O_{10}$. Es ist begleitet von einem in Ä. unl. Stoff, F. 196°, Zus. $C_{29}H_{20}O_9$. Durch Erwärmen mit alkoh. HCl entsteht ein Anhydroderivat, $C_{30}H_{22}O_9$, krystallinisch, F. 182°, welches zwei Methoxylgruppen besitzt. Pachyrhizid geht ebenfalls mit Phenylhydrazin eine Verb. ein.

Derrid u. Pachyrhizid scheinen untereinander nahe verwandt zu sein, u. gleichfalls mit dem Timboïn von PFAFF (Arch. der Pharm. **91**. 31). Die Formeln $C_{30}H_{24}O_{10}$, $C_{32}H_{30}O_{10}$ und $C_{34}H_{32}O_{10}$, welch' letztere für Timboïn aus den Analysen PFAFF's sich auch berechnen läſst, deuten darauf hin, daſs die drei Körper einer homologen Reihe angehören. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **11**. 246—56.) MUHLERT.

W. P. H. van den Drieſsen Mareeuw, *Untersuchung von Cortex Lokri*. Die Rinde stammt von einer Caesalpinacee, der Hymenaea Courbaril, und wird von den Eingeborenen gegen Dyssenterie angewandt. Dieselbe enthält Katechin, welches ihr durch wasserfreien Ä. entzogen werden kann, nachdem zuvor durch PAe. die fettartigen Bestandteile extrahiert sind. Das Katechin wurde identifiziert durch seinen F. 164—165°, durch seine Rkk. und die Spaltung in Protokatechus. u. Phloroglucin vermittelst NaOH. Auſserdem enthält Cortex Lokri Katechugerbs. Die Analyse ergab: 0,6% Fett, 2,7% Katechu, 23,6% Katechugerbs., 7,6% Asche. Der Sitz der Katechugerbs. sind die Parenchymzellen, die Markstrahlen sind frei davon. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **11**. 227—34. August.) MUHLERT.

Fil. Bottazzi und **I. Cappelli**, *Natrium und Kalium in den Erythrocyten des Blutes während des Fastens, bei Vergiftung mit Phosphor etc.* (Forts. von S. 529.) I. Einfluſs des Fastens. Vff. beobachteten dabei, wie im Falle der Anämie, eine Abnahme des Na u. des K in den Erythrocyten. — II. Einfluſs der Splenotomie. Dieselbe ruft kaum eine Änderung hervor. — III. Einfluſs der Vergiftung mit Phosphor. Dabei tritt Verminderung an Na u. K in den Erythrocyten auf. Merkwürdigerweise starben zwei Hündinnen bei diesen Verss., trotzdem sie nur 2 ccm einer 1%ig. Lsg. von P in süſsem Mandelöl bekommen hatten; andere Versuchstiere vertrugen weit gröſsere Mengen. — In einem Falle von Leukocythämie war das Blut eines Hundes verhältnismäſsig reicher an K und ärmer an Na. — Unter Berücksichtigung noch anderer pathologischer Fälle ziehen Vff. aus ihren Verss. folgende Schlüsse: I. Die Erythrocyten nehmen, wenn auch nur in geringem Maſse, teil an dem allgemeinen organischen Umsetzungsprozeſs, u. II. der Parallelismus zwischen dem Verlust an N und dem Verlust an K und Na zeigt, daſs diese Alkalimetalle im normalen Zustande einen integrierenden Teil des Proteïnmoleküles bilden. In bezug hierauf verweisen Vff. noch auf eigene frühere Arbeiten über normale Salz-Proteïnverbb. und ihre Existenzbedingungen im Organismus, so z. B. in Chim. fisiologica **1898—99**. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. II. 107—14. 24/8.) ROTH.

Agrikulturchemie.

N. Kromer, *Über Lipogenin*. (Schluſs von S. 532.) Durch alkoh. KOH werden beide Lipogenine glatt verseift; KÖTTSTORFER'sche Zahl für L. solidum = 190, für L. liquidum = 194. Bei der Verseifung des L. solidum entstanden 88,29%, bei der des L. liquidum 90,33% wasserunl. Fettss. Glycerin konnte unter den Verseifungsprodd. der beiden Lipogenine nicht nachgewiesen werden. Die nähere Unters. der Fettss. ergab, daſs in ihnen Gemische aus Palmitins., Isoöls und Öls. vorlagen und

somit die Lipogenine selbst aus Estern dieser drei SS. bestehen. Aus L. solidum wurde fast nur Palmitins. erhalten. HÜBL'sche Jodzahl für L. solidum = 2,6, für L. liquidum = 28,8. Das L. liquidum ist kein indifferentes Lösungsmittel für Jod. (Z. Österr. Apoth.-V. **37**. 545—48. 10/8. Kasan. Pharm. Lab. d. Veterinär-Instituts.)

DÜSTERBEHN.

Giuseppe d'Ancona, *Lotus corniculatus oder Ginestrino.* Vf. giebt eine botanische Beschreibung von der Lotuspflanze, ihrem V. in den verschiedenen Ländern, ihrem Anbau etc. und teilt dann eigene Analysen von zwei italienischen Lotuspflanzen mit. Zum Vergleich zieht Vf. noch Analysen deutscher und anderer Forscher heran (siehe MAERCKER, Deutsche Landw. Presse **1887**).

	In 100 Teilen			
	der ursprünglichen Substanz		der Trockensubstanz	
	Nr. I.	Nr. II.	Nr. I.	Nr. II.
Wasser	15,150	13,954	—	—
N-haltige Substanz	14,808	13,813	17,440	15,868
Rohfett	3,113	3,231	3,670	3,700
Rohfaser	28,243	30,037	33,168	34,507
Reinasche	6,103	7,186	7,192	8,255
N-freie Extraktstoffe	32,583	31,779	38,530	37,670
Enthaltend { Pentosane	9,128	9,656	10,757	11,233
Enthaltend { Kohlehydrate u. Stärke	15,845	14,979	18,674	17,408
Verdauliche N-Substanz	6,900	7,175	—	—
Unverdauliches Nukleïn	7,908	6,638	—	—
Gesamt-N	2,520	2,450	—	—
Proteïn-N	2,010	1,900	—	—
Verdaulicher N	1,104	1,148	—	—

Zusammensetzung der Asche:

	In 100 Teilen			
	der ursprünglichen Substanz		der Reinasche	
	Nr. I.	Nr. II.	Nr. I.	Nr. II.
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,222	0,364	3,637	5,066
CaO	1,524	1,698	24,969	23,629
MgO	0,310	0,294	5,082	4,091
K_2O	1,340	1,580	21,954	21,987
Na_2O	0,452	0,486	7,405	6,772
P_2O_5	0,612	0,768	10,026	10,687
SO_3	0,200	0,315	4,915	4,383
SiO_2	1,268	1,605	20,781	22,335
Cl	0,053	0,074	0,884	1,029
Differenz zwischen Cl_2 und O	0,012	0,016	0,202	0,235
Verlust	0,044	0,018	0,549	0,256
	6,103	7,186	100,000	100,000

Die auf Grund dieser Daten vom Vf. für die Lotuspflanze im natürlichen Zustande berechnete chemische Zus. ergiebt sich zu:

	Nr. I. Prozente	Nr. II. Prozente
Wasser	80,285	76,489
Rohproteïn	3,429	3,730
Rohfett	0,723	0,872
Rohfaser	6,563	8,113
N-freie Extraktstoffe	7,582	8,859
Asche	1,418	1,937

Zum Schlufs empfiehlt Vf. seinen Landsleuten, den ausgedehnten Anbau der Lotuspflanze, in der Erwartung, dafs die praktischen Ergebnisse seine Verss. bestätigen werden. (Staz. sperim. agrar. ital. **32**. 274—87. [Februar.] Agrikulturchem. Lab. d. kgl. Univ. Pisa.) Roth.

Mineralogische und geologische Chemie.

T. G. Bonney, *Das Muttergestein der Diamanten in Südafrika.* In den Newlands Mines nordwestlich von Kimberley werden gelegentlich wohlgerundete Blöcke gefunden, deren Gestein zu den Eklogiten zu rechnen ist, und die neben Granaten Diamanten eingestreut enthalten. Die Diamanten sitzen, ebenso wie in den von der De Beers Mine beschriebenen Fällen, entweder auf den Granaten oder werden von letzteren mehr oder minder umhüllt. Besonders interessant ist, dafs der gepulverte Eklogit vollkommen der bekannten Blue-Ground-Masse entspricht. Eines der untersuchten Stücke war in frischem Zustande ein dichtes, holokrystallines Gemisch von Chromdiopsid und Granat mit spärlichen Olivineinschlüssen, also ein Eklogit vulkanischen Ursprunges, der sich blofs dadurch auszeichnete, dafs er zahlreiche Diamanten (beispielsweise auf einer Fläche von dreiviertel Quadratzoll 5) führte. Neben den diamantführenden Eklogiten fanden sich auch solche, welche mineralisch von jenen abweichen und keine Diamanten enthalten. Der Blue-Ground der Newlands Mines scheint eine Spalte im Diabas auszufüllen und gleicht vollständig dem bereits von anderen Minen beschriebenen, keinesfalls ist er das Muttergestein der Diamanten. Diese finden sich vielmehr im Eklogit, wie etwa der Zirkon im Granit oder Syenit. Unerklärlich bleibt, wie der Kohlenstoff in einem so relativ sauren Gestein der Oxydation entgangen ist, man hätte von vornherein eher etwa an einen Peridotit als Muttergestein der Diamanten denken sollen. Was nun den „Hard blue" der Bergleute, den sogen. Kimberlit, in dem der Diamant gewöhnlich gefunden wird, anlangt, so enthält derselbe Blöcke, die offenbar durch einen längeren Transport im W. gerundet sind, es ist nicht angängig, denselben als eigentümlichen Peridotit aufzufassen, vielmehr stellt er eine wahre Breccie dar, die durch vulkanische Explosionen u. besonders durch solfatarische Thätigkeit ihren spezifischen Charakter erhalten hat. Jene Blöcke weisen vielleicht auf das Dwykakonglomerat hin, welches in Südafrika weit verbreitet u. permischen oder permocarbonischen Alters ist. Da nun jetzt in solchen Blöcken Diamanten nachgewiesen sind, so kommt diesen mindestens ein paläozoisches Alter zu. (Proceedings of the Royal Society **65**. 223—36.) Hazard.

P. Albertoni und **G. Coronedi**, *Über das Wasser von Monsummano.* Dieses W., Besitzer Gebrüder Parlanti, zeigt nach Roster und Pons (1890) folgende Zus., berechnet auf 10000 Gewichtsteile (D. 1,000154, Temperatur 32° C.):

Gesamttrockenrückstand		Gesamttrockenrückstand	
Bei 180°	13,012	K_2O	0,416
CO_2	5,104	Na_2O	1,324
SO_3	3,166	Li_2O	0,00135
N_2O_5	0,0193	Cl	1,831
CaO	3,236	SiO_2	0,216
MgO	0,796	Organische Substanzen	0,021

Auf Grund dieser Zus. erörtern Vff. zunächst theoretisch die Wirkung dieses W. an der Hand der Ionentheorie und berichten dann über klinische Verss., betreffend die physiologische und therapeutische Bedeutung der Quelle von Monsummano, die das „Kissingen Italiens“ genannt werden kann und auch seine Berühmtheit und Verbreitung verdient. Hervorzuheben ist der geringe Gehalt des W. von Monsummano an CaO u. MgO, sein Lösungsvermögen für Harns.; ferner vollzieht sich die Dialyse dieser S., wenn sie in diesem W. gel. ist, weit besser als in destilliertem W. — Den Schluſs der umfangreichen Arbeit bildet ein Hinweis auf die Abhandlung von A. Poehl: „D'un rapport entre les oxydations intraorganiques et la production d'energie cinétique dans l'organisme“ (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. April). (Annali Formacoterapia e Chim. **1899**. 214—35. Mai-Juni. Kgl. physiolog.-Instit. Bologna und Kgl. Pharmakolog.-Inst. Sassari.) Roth.

Gioacchino Griggi, *Über den therapeutischen Wert des hämostatischen Wassers von Pagliari in bezug auf seine chemische Zusammensetzung.* Nach den eingehenden Verss. des Vf.'s ist das hämostatische Wasser von Pagliari nichts anderes als eine saure Lsg. von Kaliumalaun. (Boll. Chim. Farm. **38**. 505—9. Aug. [Mai.] Roth.

E. Cohen, *Meteoreisenstudien IX.* 1. Mezquital, Durango, Mexiko. Dieses bereits mehrfach untersuchte Eisen stellt Vf. zu den nickelarmen körnigen Ataxiten und giebt $D^{15,4}$. 7,7687 an. — 2. Dehesa (Deesa), NNO. Santiago, Chile, hat $D^{15,4}$. 7,8892 und dürfte den nickelreichen Ataxiten ohne Ätzbänder zuzuzählen sein. Es unterscheidet sich von allen übrigen Ataxiten u. Mikr. durch das Auftreten winziger, glänzender Leistchen und bei Betrachtung mit der Lupe durch ein zartes, rechtwinkelig gestricktes Gefüge auf der schwach angeätzten Fläche. — 3. Shingle Springs, El Dorado Co., Californien. Vf. giebt die Resultate einer neuen Unters. des namentlich Am. J. Science, Silliman [3] **6**. 18—22 beschriebenen Eisens. $D^{21,9}$. 7,8943. 1. giebt die Gesamtzus., 1b. dieselbe nach Abzug von Schwefeleisen u. Phosphornickeleisen. Als mineralischer Gehalt werden berechnet 97,65% Nickeleisen, 2,21% Phosphornickeleisen, 0,14% Schwefeleisen. Für das reine Nickeleisen ist D. 7,9215. Durch hohen Nickelgehalt, lichtere Ätzbänder und Ätzflecken, sowie dichte Struktur des Nickeleisens lassen sich Shingle Springs mit dem Capeisen, Iquique und Kokomo zu einer Gruppe vereinigen. — 4. Bingera, Neu-Südwales, Australien. D. 7,834. Das sehr zähe, schwer schneidbare Eisen hatte im Mittel die Zus. 2, woraus nach Abzug von 1,50% Phosphornickeleisen die Werte unter 2b. folgen. D^{14}. 7,8476. Mit Wahrscheinlichkeit ist das Eisen ein körniges Aggregat hexaëdrischer Individuen. — 5. Zackige Stücke aus der cohenitreichen Varietät von Magura hatten nach Sjöström's Analyse die Zus. 3 u. nach Abzug des Phosphornickeleisens 3b. — Bezüglich des Taenits waren Cohen und Weinschenk früher der Meinung, daſs eine kohlenstofffreie oder kohlenstoffarme, nickelreiche, biegsame, lichte von einer kohlenstoffreicheren, nickelärmeren, weniger biegsamen, dunkleren Varietät zu unterscheiden sei. Die Prüfung des Taenits von Toluca ergab 0,22%, die von Glorieta Mt. 0,12% Kohlenstoff, u. die Zusammenstellung dieser u. anderer neuerer Analysen führt zu der Überzeugung, daſs Kohlenstoff stets gefunden worden

ist, und die Unterschiede im physikalischen Verhalten jedenfalls nicht in Beziehung zur chemischen Zus. stehen.

	Fe	Ni	Co	Cu	Cr	C	P	S	Unl. in HCl	Summe
1.	82,21	16,69	0,65	0,02	0,02	0,03	0,34	0,05	—	100,01
1b.	82,83	16,45	0,65	0,02	0,02	0,03	—	—	—	100,00
2.	93,76	4,39	0,57	—	—	0,14	0,23	—	0,54	99,63
2b.	95,22	4,10	0,53	—	—	0,15	—	—	—	100,00
3.	92,54	6,40	0,73	—	—	—	0,09	—	—	99,76
3b.	93,01	6,25	0,74	—	—	—	—	—	—	100,00.

(Annalen des k. k. naturhistorischen Hofmuseums **13**. 473—86.) HAZARD.

Analytische Chemie.

G. Lunge, *Zur Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen.* Vf. erwidert heute auf die sich gegen seine Bemerkungen (Z. anorg. Ch. **19**. 454; C. **99**. I. 708) zu der Arbeit von KÜSTER und THIEL (Z. anorg. Ch. **19**. 97; C. **99**. I. 373) richtenden Ausführungen der letztgenannten Autoren (S. 226), indem er zunächst Einspruch gegen den ihm von KÜSTER und THIEL gemachten Vorwurf, den Zweck ihrer Arbeit mifsverstanden zu haben, erhebt. Nach Klarlegung einiger anderer Punkte erörtert Vf. die Frage, ob die neuen Methoden von KÜSTER u. THIEL wirklich wesentliche Vorzüge vor den seiniger haben, und geht dann auf die von jenen Autoren angezogene Abhandlung von MEINECKE (S. 140) näher ein, in der es sich übrigens nicht um Analysen von Schwefelkies, sondern um solche von Abbränden handelt, für die Vf. seine Methode niemals empfohlen habe. Eine auf Veranlassung des Vf.'s von BEBIE ausgeführte experimentelle Nachprüfung der Resultate von MEINECKE läfst erkennen, dafs die Differenzen, die sich bei der Analyse eines Kiesabbrandes nach verschiedenen Methoden ergaben, ganz unerheblich sind, u. dafs auch in diesem Fall die Ammoniakmethode des Vf.'s völlig genaue Resultate liefert. (Z. anorg. Ch. **21**. 194—200. 24/8. [3/7.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. eidgenöss. Polytechnikums.) DÜSTERBEHN.

Giulio Paris, *Über Nachweis von Fluor im Wein.* Hierzu dient bisher meist die Methode von NIVIÈRE und HUBER, Fällung des Fluors durch Chlorcalcium in alkal. Lsg., Erhitzung des Veraschungsrückstandes mit SiO_2 und konz. Schwefels., Durchleiten der Dämpfe durch W., wobei Ausscheidung von SiO_2 die Anwesenheit des Fluors erkennen läfst. Vf. hat eine schärfere, dabei einfachere Methode ausgearbeitet. Die im Laufe des üblichen Analysenganges erhaltene Asche von 50 ccm Wein wird in einen kleinen Platintiegel eingebracht, etwas gefällte SiO_2 und $^1/_2$ bis 1 ccm konz. Schwefels. zugegeben, der Tiegel mit seinem Deckel verschlossen, an dessen untere, konvexe Seite man einen Tropfen dest. W. bringt, während die konkav geformte Oberseite des Deckels kaltes W. enthält. Man erwärmt den Tiegel über sehr kleiner Flamme etwa 5 Minuten lang, läfst erkalten und bringt den am Deckel hängenden Tropfen auf ein Mikroskopierdeckgläschen, auf dem in seiner Mitte eine dünne Schicht Kanadabalsam gleichmäfsig ausgebreitet wurde. Man giebt schnell 2—3 Krystalle reinen NaCl zu und prüft das Präparat nach $^1/_2$—1 Stunde u. Mkr. War Fluor im Wein, so erscheinen die hexagonalen Formen des Natriumhydrofluorsilikats. Mit dieser Rk. lassen sich noch 0,0051 g Fluor im Liter Wein erkennen. (Chem.-Ztg. **23**. 685—86. 23/8. Landw.-chem. Lab. zu Portici.) WOY.

Russwurm, *Zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser.* Zur Feststellung, ob die in einem W. enthaltene Menge Salpeters. innerhalb einer erlaubten Grenze

liegt, bedient sich Vf. des Kresols in umgekehrter Anwendung der von SCHNEIDER (Pharm. Centr.-H. **34**. 716; C. **94**. I. 221) angegebenen Rk. 20 g Destillat des als Kresolum pur. Nördlinger von GEHE & Co. bezogenen, hauptsächlich bei 187° übergehenden Präparates werden mit 280 g konz. Schwefels. vermischt, 5 ccm der rot gefärbten Fl. mit 2 ccm des zu untersuchenden W. versetzt, nach 5 Minuten 5 ccm dest. W. zugegeben, nach dem Erkalten mit 35 ccm NH_3 übersättigt u. zu 50 oder 100 ccm aufgefüllt. Die eintretende, sich tagelang haltende Gelbfärbung verstärkt sich mit der Menge der vorhandenen Salpeters. und wird mit der Färbung eines gleich behandelten W. mit bekanntem Salpetersäuregehalte verglichen. (Pharm. Centr.-H. **40**. 516—17. 24/8. Hyg.-chem. Lab. zu Dresden-Albertstadt.) WOY.

E. Louise, *Nachweis und Bestimmung von freiem Phosphor in Ölen und Fetten.* Versetzt man ein mit etwa dem 20-fachen Volum Aceton verd., phosphorhaltiges Öl (süfses Mandelöl oder Leberthran) mit $AgNO_3$ in konz. Lsg., so entsteht ein sehr feiner, schwarzer Nd., der sich rasch in der ganzen Fl. verteilt, diese ebenfalls schwarz färbend. Die Menge des Nd. steht, gleiche Versuchsbedingungen vorausgesetzt, in direktem Verhältnis zur Menge des im Öl enthaltenen Phosphors. Zur Ausführung der Bestimmung braucht man zwei $AgNO_3$-Lsgg., eine 10%ige und eine 1%ige. Eine bestimmte Menge, etwa 5 g, des Öles wird in einem graduierten 100 ccm-Cylinder abgewogen, mit Aceton zu 100 ccm verd. und in zehn Proberöhrchen gleichmäfsig (zu je 10 ccm) verteilt. Man giebt in das erste Röhrchen einen Tropfen der 10%ig. Silberlsg. (unter Benutzung des Tropfenzählers von DUCLAUX), filtriert den schwarzen Nd. ab und fügt zum klaren Filtrat von neuem einen Tropfen der gleichen Lösung hinzu. Entsteht wiederum ein Nd., so giebt man in das zweite Röhrchen sofort zwei Tropfen der 10%ig. Silberlsg., prüft das Filtrat durch einen weiteren Tropfen und fährt auf diese Weise fort, bis keine Rk. mehr eintritt. Die genaue Grenze wird dann durch die 1%ig. Silberlsg. eingestellt und aus der Anzahl der Tropfen die Phosphormenge berechnet. Der Titer der Silberlsgg. wird vorher durch ein Öl von bekanntem P-Gehalt ermittelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 394—95. [14/8.*].) DÜSTERBEHN.

John T. Norton jr., *Die Bestimmung des Eisenoxyds durch Reduktion mit Natriumthiosulfat und Titration mit Jod.* (Z. anorg. Ch. **21**. 177—84. — C. **99**. II. 320.) DÜSTERBEHN.

F. Evers, *Zur Prüfung von Storax.* Vf. wendet sich gegen die von DIETERICH (S. 541) befürwortete Untersuchungsweise von Storax, die nur die Rohdroge selbst als Grundlage der Analyse gelten lassen will, nicht aber den durch A. gereinigten Storax. Analog wäre es, wollte man die Verseifungszahl von Butterfett nicht am filtrierten Fett, sondern in der Butter selbst feststellen. Die mechanischen Verunreinigungen der Rohdroge, ihr wechselnder Wassergehalt und die Unmöglichkeit, von einem wasserhaltigen Storax überhaupt zwei Proben von gleichem Wassergehalte zu entnehmen, lassen die Methode von DIETERICH allein schon bedenklich erscheinen. Vf. empfiehlt hiergegen auch zur Beurteilung des Rohprod. die Analyse des durch A. gereinigten Storax. (Pharm. Ztg. **44**. 592—93. 23/8. Düsseldorf.) WOY.

C. Schreiber und **F. Zetzsche**, *Zur Prüfung von Terpentinöl auf einen Mineralölzusatz.* Die Vff. bestätigen die Ausführungen von EVERS (Chem.-Ztg. **23**. 312; C. **99**. I. 1087), wonach die neue steueramtliche Vorschrift zur Unterscheidung von Terpentinöl und Patentterpentinöl, die Anilinölprobe, eine sichere Unterscheidung nicht gestattet, sondern selbst bei Zusätzen bis 50% versagt. Dagegen hat sich die von EVERS vorgeschlagene Brommethode (Z. öffentl. Ch. **4**. 211; C. **98**. I. 865) in etwas veränderter Form bewährt. Vff. nehmen sie in folgender Weise vor: 1 ccm des zu prüfenden Terpentinöls wird mit 90—95%igem A. zu 50 ccm aufgefüllt,

20 ccm hiervon in einen Glascylinder mit eingeschliffenem Stopfen und mindestens 75 ccm Fassungsraum einpipettiert, 20 ccm einer Bromsalzlsg. und 20 ccm verd. Schwefels. (1:3) zugegeben, $^1/_2$ Minute kräftig geschüttelt. Tritt keine vollständige Entfärbung der Lsg. und des Bromierungsprod. ein, so ist die Probe als verdächtig weiter zu untersuchen. Die Verss. sind bei 20° C. und in vollem Tageslichte auszuführen. Die Bromsalzlsg. erhält man durch Lösen von 15 g Kaliumbromat und 50 g Kaliumbromid zu 1 l. Der Bromgehalt ist mafsanalytisch festzustellen und auf 40—40,5 g pro Liter zu bringen. Reine Terpentinöle haben eine über 2 liegende Bromzahl; reine, aber verharzte Terpentinöle können unter Umständen eine Bromzahl unter 2 zeigen, bei Bromierung ihres frischen Destillats ergiebt sich aber sofort die richtige Bromzahl über 2. (Chem.-Ztg. **23**. 686—87. 23/8.) Woy.

F. A. Gooch und **C. A. Peters**, *Die titrimetrische Bestimmung der Oxalsäure durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von Salzsäure.* (Z. anorg. Ch. **21**. 185 bis 193. — C. **99**. II. 224.) Düsterbehn.

P. van der Wielen, *Theoretische Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung von Alkaloiden.* (Forts. zu S. 495.) Die Adsorption kann auch zu Fehlern Veranlassung geben, wenn man Reinigungsmethoden anwendet, die mit Fällungen verbunden sind. Es empfiehlt sich in solchen Fällen, die Alkaloide möglichst aus den wss., einen Nd. enthaltenden Lsgg. zu entfernen, beispielsweise durch Ausschütteln mit Ä. Das Ausschütteln wird begünstigt durch Hinzufügen eines Überschusses von Alkali, weil dadurch die elektrolytische Dissociation der Alkaloidmoleküle herabgedrückt wird, und damit ihre Löslichkeit in Ä. und ähnlichen Lösungsmitteln erhöht. Von Einflufs beim Ausschütteln ist natürlich auch der Gehalt der wss. Lsg. an Alkaloid. Je weniger darin enthalten ist, um so unvollständiger ist das Ausschütteln. Beim Titrieren genügt es nach Vf., mit $^1/_{10}$ N.-Lsgg. zu arbeiten. Sehr zu beachten ist auch die Wahl des richtigen Indikators. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **11**. 234—46. August.) Mühlert.

Technische Chemie.

H. Le Chatelier, *Über die gebrannten schwarzen Erden.* Die schwarzen Töpferwaren verdanken ihre Färbung einer Imprägnierung mit Kohlenstoff. Beim Brennen dieser Sachen bildet sich zugleich auf der Oberfläche eine dünne Schicht von Graphit, die in der Fabrikation von Kunstgegenständen als sehr störend empfunden wird. Vf. hat gefunden, dafs die Imprägnierung der Thonwaren mit Kohlenstoff im engsten Zusammenhang mit der Ggw. von Eisen im Thon steht, so dafs bei Abwesenheit von Eisen der Gegenstand kaum eine graue Farbe annimmt. Die B. der äufseren Graphitschicht läfst sich vermeiden, wenn man Acetylen $^1/_4$ Stunde lang bei einer Temperatur von 450—480° auf Thone einwirken läfst, die ungefähr 2% Eisenoxyd enthalten. Die angegebene Temperatur ist genau einzuhalten, da bei niedrigerer Temperatur die Zers. des Acetylens zu langsam vor sich geht, und bei höherer sich der Kohlenstoff nicht mehr allein im Inneren der Thonpasten abscheidet, sondern zugleich auf der Oberfläche warzenförmige Krusten bildet. Nach dieser Imprägnierung mit Kohlenstoff werden die Gegenstände endgültig in Tiegeln, die mit Kohlenstaub aus Holzkohle oder Koks gefüllt sind, gebrannt. Die Härte eines derartigen, bei 1200° gebrannten Töpferthons ist mit der des Porzellans zu vergleichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 386. [14/8.*].) Düsterbehn.

H. Le Chatelier, *Über das ägyptische Porzellan.* Die Frage, ob die alten Ägypter wirkliches Porzellan fabriziert haben, wird von Brongniart verneint, der die in Ägypten gefundenen Porzellanstücke für chinesische Fabrikate hält. Vf. hat

in einer Anzahl derartiger Porzellanproben ein Bruchstück einer Grabstatuette gefunden, das, mit Hieroglyphen versehen, keinen Zweifel an seinen ägyptischen Ursprung aufkommen läſst. Die M., hart u. durchscheinend, blaſsblau gefärbt, besaſs folgende, vom chinesischen Porzellan verschiedene Zus.: Na_2O 5,8, CuO 1,7, CaO 2,1, Al_2O_3 1,4, Fe_2O_3 0,4, SiO_2 88,6%. Eine vollständig gleichartige M. läſst sich aus 40 Teilen blauem Glas (folgender Zus.: 3,3 SiO_2, 0,23 CaO, 0,13 CuO, 0,64 Na_2O), 55 Teilen feinem Sand u. 5 Teilen weiſsem Thon durch Brennen bei 1050° gewinnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 387—88. [14/8.*].) DÜSTERBEHN.

Giuseppe Gelm, *Sterilisieren mittels Formalin.* Mit den SCHERING'schen Formalinapp. „Äsculap" und „Hygiea" machte Vf. Sterilisierungsverss. an verschiedenen Pilzen, wie Botritis cinerea, Penicillium glaucum, Cladosporium herbarium, Monilia candida, besonders zum Zwecke der Weinkellereien, Weinfässer etc. So glänzende Resultate wie BERSCH (Dtsch. Weinztg. **1898**. Nr. 22) hat Vf. nicht erhalten, doch kann offenbar Formalin in sauber gehaltenen Lagerräumen zum Konservieren des Weines mit Vorteil verwandt werden. Jedoch sind noch von möglichst vielen Seiten darüber umfassendere Verss. anzustellen. (Staz. sperim. agrar. ital. **32**. 305 bis 309. 22/8.) ROTH.

Felix B. Ahrens, *Die Ursache der Erhitzung u. Chlorentwickelung von Acetylen-Chlorkalkreinigungsmasse.* Von den zur Reinigung des Rohacetylens vorgeschlagenen Gasreinigungsmassen erfüllen die salzs. Kupferchlorürlsg. nach FRANK und die ULLMANN'sche s. Chromsäurelsg., beide durch Kieselguhr aufgesaugt, ihren Zweck in praktisch genügender Weise, schaffen aber die Verunreinigungen des Acetylens, etwa 0,5%, nicht quantitativ heraus. Das leistet bisher nur der Chlorkalk. Als Nebenrk. bildet Chlorkalk CO und organische Chlorverbb. Als besonders unangenehme Erscheinung bei Reinigung des Acetylens mit Chlorkalk ist schon mehrfach eine starke Entw. von Chlor, sowie plötzliche Erhitzung der Reinigungsmasse beobachtet worden, durch letztere wird fast momentan die frisch aufgegebene Reinigungsmasse unwirksam.

Vf. hat festgestellt, daſs die beiden letzten Übelstände denselben Grund haben, jedoch nicht durch eine gegenseitige Wirkung von Chlorkalk und Acetylen verursacht werden, sondern durch Rk. des Chlorkalks auf die Sägespäne, die zur Erhöhung der Absorptionskraft dem Chlorkalk angefeuchtet beigemengt werden. Reine Cellulose giebt diese Rk. nicht, es scheinen somit die Ligninsubstanzen des Holzes in Rk. zu treten. Eine gewisse Menge W. ist zur Einleitung der R. erforderlich. Um den Übelstand zu vermeiden, muſs man den Chlorkalk entweder mit sehr viel Sägespänen oder mit sehr wenig W. mischen, am besten aber läſst man die Sägespäne ganz fort und nimmt statt ihrer Kieselguhr, Kokspulver, Ziegelmehl u. a. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 777—79. 15/8. [Juli.] Breslau.) WOY.

Bibliographie.

Bufalini, G., Trattato di Farmacologia. Milano 1899. 8. 598 pg. Mark 12,50.

Gildemeister, E., u. Hoffmann, F., Die ätherischen Öle. Bearbeitet im Auftrage der Firma SCHIMMEL & Co. in Leipzig. Leipzig 1899. gr. 8 mit 4 Karten u. zahlreichen Abbildungen. Mark 20.

Greshoff, M., Tweete vervolg van het Onderzoek naar de Plantenstoffen van Nederlandsch-Indië. Batavia (Mededeel. Lands Plantent.) 1898. gr. 8. cart. M. 6. Eerste verslag van het onderzoek naar de Plantenstoffen van Nederl.-Indië. 1890. cart. Mark 6.

Schreiber, E., Über die Harnsäure unter physiologischen und pathologischen Bedingungen. Stuttgart 1899. gr. 8. 118 SS. Mark 3.

Sloane, T. O'C., Liquid Air and the Liquefaction of Gases. London 1899. 8. 365 pg. with portraits and illustrations. cloth. Mark 10,80.

Stoltenberg, H. T., Elektrische Maßeinheiten, in reichsgesetzlicher Fassung, wissenschaftlicher Begründung und technischer Anwendung gemeinfaßlich dargestellt. Hamburg 1899. gr. 8. 32 SS. mit Abbildungen. Mark 0,50.

Vogel, W., Die Elektrizität in Gewerbe und Industrie. Grundzüge für die Praxis über den Ausbau und den Betrieb elektrischer Licht- u. Kraftanlagen. Leipzig 1899. gr. 8. VIII und 136 SS. mit 182 Abbildungen. Mark 6.

Whipple, G. C., The Microscopy of Drinking Water. With bibliography. New-York 1899. 8. with plates and figures. cloth. Mark 16,50.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Elektrochemie. **The Crowdus Accumulator Syndicate Limited**, London, *Verfahren zur Herstellung von Bleischwammplatten für Elektrizitätssammler.* Die Bleischwammplatten werden dadurch hergestellt, daß aus Bleisauerstoffverbb. geformte Platten als Kathode in einer Fl. formiert werden, die aus einer wss. Lsg. von Sulfaten leicht oxydierbarer Metalle besteht, welcher zur Zurücklösung des aus ihr sich abscheidenden Metalles eine hinreichende Menge Schwefels. hinzugesetzt wird. Hierdurch wird ein abwechselndes Laden u. Entladen der Formierungsbatterie vermieden. (Patentbl. **20**. 503. DRP. 103583. 27/1. 98.)

Aufbereitung. **Joseph Wilhelm Rudolph Theodor Heberle**, Sala, Schweden, *Vorrichtung zur Trennung eines Gemisches von magnetischen und unmagnetischen Stoffen.* Die Stoffe fallen in zerkleinertem Zustande in einen mit W. oder einer anderen geeigneten Fl. gefüllten Behälter u. passieren bei ihrer Fallbewegung Kanäle, welche von einem an festen Magnetpolen vorbeilaufenden Förderband und den Scheidewänden der zur Aufnahme der getrennten Stoffe dienenden Behälter gebildet werden. (Patentbl. **20**. 517. DRP. 103024. 24/5. 98.)

Metalle. **Erminio Ferraris**, Zürich, *Verfahren zur Verarbeitung schwefelhaltiger Bleierze.* Die sulfidischen Bleierze werden ohne vorherige Röstung in einem Gebläseschachtofen niedergeschmolzen. Durch das im Ofenherd sich sammelnde Blei wird Preßluft geblasen, durch die das metallische Blei in Bleioxyd verwandelt wird. Letzteres wirkt auf die oberhalb des Bleibades befindlichen geschm. Sulfide unter B. von schwefliger S. und metallischem Blei zerlegend ein. (Patentbl. **20**. 524. DRP. 102754. 23/8. 98.)

Paul Benni, Ostrowiec, Gouv. Radom, Rußland, *Einrichtung zum Regeln des Düsenquerschnittes.* In der kegelförmigen Düse kann ein gekühlter Ring vermittelst seiner Kühlrohre von außen axial verschoben werden. (Patentbl. **20**. 501. DRP. 103059. 1/6. 98.)

Joh. Ferd. Faber, Duisburg a. Rh., *Kupolofen mit Ölfeuerung.* (Patentbl. **20**. 537. DRP. 103113. 21/4. 98.)

Ernst Trainer, Dortmund, *Verfahren zur Herstellung schwarzer emaillierter Schreibtafeln.* Die aus Metallblech bestehenden Tafeln werden direkt oder auf einem Grunde mit Email überzogen, welches Chromoxyd und Kupferoxyd oder deren Salze, event. daneben noch andere dunkelfärbende Metalloxyde enthält. Das eingebrannte Email wird durch Behandeln mit Säuren, welche Schwefelwasserstoff, oder mit Laugen, welche Schwefelalkalien enthalten, gerauht. (Patentbl. **20**. 543. DRP. 103309. 11/7. 98.)

Alkalien. **Heinrich Recht**, Hodolein bei Olmütz, *Laugetrommel, insbesondere zum Auslaugen von Schlempekohle.* In der Ausflufsgosse der Trommel ist ein Trichter angeordnet, in welchen eine drehbare Verteilungsrinne mündet, welche je nach ihrer Einstellung entweder ein Ausfliefsen der Lauge in die eine Abteilung einer mit durchlochtem Boden versehenen zweiteiligen Ablaufrinne gestattet, oder die durch am Ausflufsende im Inneren der Trommel angebrachte Austragstaschen gehobenen ungelösten Teile bei Drehung der Trommel in die zweite Abteilung der Ablaufrinne leitet. (Patentbl. **20.** 515. DRP. 102900. 15/6. 98.)

Glas und Thonwaren. **Goerisch & Co.**, Dresden, *Rotierende Verschmelzmaschine.* Die Vorrichtung besteht aus einem in wagerechter Ebene rotierenden Rade, auf dessen Radkranz die Träger für die zu verschmelzenden Hohlgläser angeordnet sind, nebst einem in der Höhe verstellbaren Vorwärm- und Verschmelzkanal. Es wird hierdurch das Verschmelzen verschieden hoher Gläser mit einer Maschine ermöglicht. (Patentbl. **20.** 523. DRP. 102538. 13/3. 98.)

Charles Edwin Blue jr., Wheeling, West-Virginien, V. St. A., *Maschine zum Pressen und Blasen von Glasgegenständen.* Die Maschine gehört zu denjenigen vereinigten Glaspresſs- und -blasmaschinen, bei denen in gröſserer Anzahl Formen auf einem drehbaren Tische angeordnet sind und durch absatzweises Drehen des Tisches in die Füll-, Preſs-, Blas- und Entleerungsstellung gebracht werden. Hierbei wird in der Preſslage die in einer heb- u. senkbaren Vorform befindliche Glasmasse durch einen Preſsstempel für das Blasen vorgepreſst und dann nach Niedergehen der Vorform in der die Vorform umschlieſsenden Fertigform durch eine sich auf den Hals der Form auflegende Preſsluftleitung fertig geblasen. Sämtliche Vorgänge erfolgen in den verschiedenen Stellungen gleichzeitig. (Patentbl. **20.** 537. DRP. 102845. 16/6. 97.

Aktiengesellschaft für Glasindustrie vorm. Friedr. Siemens, Dresden, *Einrichtung zur Herstellung von Drahtglas mittels Elektromagnete.* Das Drahtgeflecht, bezw. bei gleichzeitiger Herstellung mehrerer Glastafeln mit Drahteinlage aus einer Glastafel die Drahtgeflechte, wird auf einer Platte durch hinter der Platte angeordnete Elektromagnete so lange festgehalten, bis die Drahtgeflechte durch Senken der Platte in die noch plastische Glasmasse eingedrückt sind. Alsdann wird der die Magnete erregende Strom unterbrochen, was von Hand oder selbstthätig erfolgen kann, und die Druckplatte wieder angehoben, wobei das Drahtgewebe in der Glasmasse verbleibt. (Patentbl. **20.** 523. DRP. 102961. 3/12. 97.)

G. Paul Droſsbach, Kleinschirma bei Freiberg i. S., *Verfahren zur Entfärbung von Glas.* Dem Glassatze werden vor oder während des Schmelzens wenig Cer und Praseodym enthaltende Neodym- und Erbiumverbb. zugesetzt. Die blaugrüne Farbe des gewöhnlichen Glases wird durch die rosenrote Farbe des Erbiums oder Neodyms aufgehoben. (Patentbl. **20.** 538. DRP. 103441. 5/11. 96.)

Paul Theodor Sievert, Dresden, *Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Glastafeln.* Das Verf. und die Einrichtung nach Patent 100557 zur Herstellung von Glastafeln zwischen Flächen aus weichen, elastischen Stoffen, wie z. B. Holz, Papier etc., ist dahin abgeändert, daſs die plastische, nach Befinden vorgewalzte oder vorgepreſste Glasmasse zwischen schwachen, auf Metallplatten oder Metallwalzen aufgelegten Faserstoffschichten ausgewalzt oder ausgepreſst wird, wobei die Walzen oder Platten durch W. so weit gekühlt werden, daſs die Faserstoffschicht nicht verbrennt. (Patentbl. **20.** 505. DRP. 103442. 12/8. 98. — Zus.-Pat. zu 100557. 17/12. 97.; C. **99.** I. 573.)

C. Buschius & Co., Berlin, *Vorrichtung zur Entziehung von Wasser aus Gips mit selbstthätig wirkender Füllungs- und Entleerungseinrichtung.* Der Trockenofen dient dazu, aus Gips oder anderen Rohstoffen das Krystallwasser durch Erhitzen bei selbstthätigem Betriebe zu entziehen. Zu diesem Zwecke wird der den Rohstoff aufnehmende Behälter wagenartig schwebend aufgehängt. Dieser wird infolge der Wasserentziehung leichter, und die dadurch bewirkte Bewegung oder Lagenveränderung bethätigt die Vorrichtungen zur Entleerung, zum Schlieſsen der Ablaſsöffnung, zur Neubeschickung und zur Ein- u. Abstellung der Transmission. Die Erwärmung des Trockenguts geschieht unter Luftverdünnung, um die Dämpfe schneller abzuführen. Über dem schwebend aufgehängten Behälter wird eine balgartig oder anders

dehnbare, dicht schliefsende Haube oder Glocke angeordnet, welche mit einer Luftpumpe verbunden ist. Der hierdurch entstehende Unterdruck steigert die Beweglichkeit des Behälters. Um bei Benutzung von direkter Heizung die Bewegung des Behälters nicht zu beeinträchtigen, werden unter dem Boden des Behälters spiralförmige Heizkanäle angeordnet, welche durch spiralartige, in entsprechenden Rinnen der Feuerungsanlage geführte Stege gebildet werden. (Patentbl. **20.** 532. DRP. 102464. 17/6. 98.)

Wilhelm Eckardt, Köln a. Rh., *Ringofen mit in zwei oder mehreren Stockwerken übereinander liegendem Brennkanal.* (Patentbl. **20.** 516. DRP. 103065. 14/7. 98.)

Hermann Averkamp, Berlin, *Mefsvorrichtung für Mörtelmaschinen.* (Patentbl. **20.** 547. DRP. 103163. 5/5. 98.)

Carl C. Schirm und **Otto Lessing**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung keramischer Massen.* Bei den keramischen Massen nach Patent 92816 kann es vorkommen, dafs der Gips infolge seines Schwefelsäuregehaltes einen unangenehmen Einflufs auf die Masse ausübt. In solchen Fällen ist der Gips durch andere Verbb., z. B. Cement oder ein Gemisch von Magnesia und Chlormagnesium, zu ersetzen, welche, wenn auch nicht in so hohem Grade wie der Gips, doch immerhin in genügendem Mafse die Eigenschaft des „Abbindens“ besitzen. Ferner hat es sich gezeigt, dafs Gips und ähnliche Bindemittel bei hoher Temperatur auch als selbständige Flufsmittel dienen können, so dafs in solchen Fällen die Anwendung eines besonderen Flufsmittels entbehrlich ist. (Patentbl. **20.** 547. DRP. 103589. 21/9. 97. — Zus.-Pat. zu 92816. 19/8. 96.; vgl. C. **97.** II. 608.)

Massen, künstliche. **Henry Colbeck Michell**, Toronto, York-County, Ontario, Canada, *Verfahren zur Herstellung einer Wärmeschutzmasse.* Eine aus Blättchen von Glimmer oder dergl. bestehende, mit kleinen Luftkanälen durchsetzte Schicht von geeigneter Stärke wird allseitig von einer Deckschicht eingeschlossen, die aus einem unverbrennlichen, leicht erhärtenden Bindemittel und Glimmer oder dergl. gebildet ist. Beim nachfolgenden Erhitzen im Trockenofen dringt diese breiartige äufsere Decke in Form unregelmäfsiger Vorsprünge in das Innere ein und verbindet die innere Schutzschicht unlösbar und unverrückbar mit der Deckschicht, während an der Aufsenseite eine feste, zusammenhängende Kruste der Deckschicht entsteht. (Patentbl. **20.** 509. DRP. 103078. 27/3. 98.)

Karl Friedrich Erhardt, Blasewitz, *Elastisch biegsame Platte.* Die elastische Platte wird hergestellt aus körnigen und faserigen Abfällen (z. B. Sägespänen und Flachswerg), und einem erhärtenden Klebemittel (z. B. Leimlsg.) derart, dafs zwei Schichten mit zwei Deckschichten (z. B. Segeltuch und Leder) durch künstlichen Druck vereinigt werden. (Patentbl. **20.** 533. DRP. 103327. 1/2. 98.)

Hans Wunner, Saarburg i. Lothr., *Verfahren zur Herstellung eines Isolierstoffes für Bau-, elektrische und andere Zwecke.* Bei der Herstellung von künstlichen MM. aus bituminösen Substanzen mittels übermangansauren Kalis oder Übermangans. als Oxydationsmittel hat es sich gezeigt, dafs die öligen Substanzen des Bitumens nicht vollständig entfernt, bezw. genügend hart gemacht werden konnten, so dafs das Material bei Wasserberührung ausgelaugt und bei grofser Sonnenwärme weich wurde. Diese Übelstände werden dadurch beseitigt, dafs man von flüchtigen KW-stoffen freies Bitumen verwendet, welchem nach Emulgierung mit alkal. Lsgg. als Oxydationsmittel Bariumsuperoxyd zugesetzt wird, infolge dessen eine vollkommen unl. u. schnell erhärtende M. entsteht, welche sich vornehmlich zu Isolierzwecken eignet. (Patentbl. **20.** 547. DRP. 103733. 13/1. 98.)

Papier. **Walter Knowles Trotman**, Stoke Newington, Middlesex, England, *Vorrichtung zum Anfeuchten einer Papierbahn.* Die Vorrichtung besteht aus einem rotierenden und mit seinem unteren Teil in eine Fl. eintauchenden, aus Drahtgaze oder ähnlichem Material hergestellten Hohlcylinder. In dessen Innerem ist ein Rohr mit aufwärts gerichteten Düsen derart angeordnet, dafs beim Einleiten von Dampf oder Luft in dieses Rohr die von dem rotierenden Cylinder aus dem Trog mitgenommene Fl. vom Umfang des Cylinders fortgeblasen und zerstäubt wird. (Patentbl. **20.** 527. DRP. 103213. 16/9. 98.)

Brenn- und Leuchtstoffe. **Pierre Alriq**, Paris, *Einrichtung zum Zerkleinern, Sortieren und Einsacken von Kohle.* (Patentbl. **20.** 517. DRP. 103102. 19/7. 98.)

E. Geppert, Weifsenfels, *Acetylenentwickler.* Die Gasometerglocke trägt ein das Carbid aufnehmendes Entwickelungsgefäfs, welches mit einem direkt aus dem Entwickler in das Gasometerbassin führenden, event. verschliefsbaren Wassereinlafsrohre oberhalb der Carbidfüllung versehen ist, durch welches beim Sinken der Glocke das W. des Gasometerbassins in den Entwickler einzutreten vermag. (Patentbl. **20.** 503. DRP. 103047. 30/12. 96.)

Hans Glagla, Köpenick, *Wasserzuflufsrohr für Acetylenentwickler.* (Patentbl. **20.** 504. DRP. 103048. 6/2. 98.)

Carl Imme jr. und **Paul Pitlinski**, Berlin, *Acetylenentwickler mit Regelung der Carbidzufuhr durch einen Schwimmer.* (Patentbl. **20.** 523. DRP. 103305. 24/4. 98.)

Louis de Ravel, Marseille, *Vorrichtung zur Carbidzufuhr an Acetylenentwicklern.* (Patentbl. **20.** 523. DRP. 103370. 31/10. 97.)

R. Rickmann, Kalk bei Köln, *Acetylenentwickler mit Einrichtung zum Schutze der Metallwandungen.* Die aus Metall, namentlich verzinktem Eisen, bestehenden Behälterwandungen von Acetylenentwicklern werden oft verhältnismäfsig schnell und stark angegriffen u. zerstört. Diese Erscheinung ist auf elektrolytische Einwirkungen zurückzuführen, welche ihren Ursprung finden in der Entstehung galvanischer Ströme bei der Berührung von Calciumcarbid oder dem darin in der Regel enthaltenen ungebundenen Kohlenstoff, bezw. der Kalkhydratlsg. mit dem betreffenden Metall, z. B. Zink oder Eisen. Um die Entstehung solcher lokalen Ströme, welche die Zerstörung der Metallgefäfse bewirken, zu vermeiden, wird zwischen dem Kohlenstoff führenden Calciumcarbid und dem daraus entstandenen Calciumhydrat einerseits u. den Metallgefäfsen andererseits eine die Elektrizität nicht leitende Schicht eingeschaltet. Es kann entweder der Calciumcarbid-, bezw. der Kalkhydratbehälter aus isolierendem Material hergestellt oder damit genügend stark überzogen werden, oder es wird der Carbid- u. Kalkhydratbehälter von den übrigen Gefäfswandungen durch Isolierkörper getrennt. (Patentbl. **20.** 504. DRP. 103408. 13/1. 98.)

Emil Felix Hermann Claufs, Meerane i. S., *Verfahren zur kontinuierlichen Erzeugung von Wassergas.* Ein durch Saugwirkung eines Wasserdampfstrahles auf kohlenstoffhaltigen Staub entstandenes Gemisch von 3 Gewichtsteilen Wasserdampf und 2 Gewichtsteilen Kohlenstoff strömt in eine geschlossene Kammer, wo eine durch Aufsenbeheizung fortwährend auf Glühhitze erhaltene Fläche von dem Gemisch getroffen wird. Hierbei tritt durch die Entzündung des Kohlenstaubes die Zers. des Wasserdampfes ein, und das so gebildete absolut reine Wassergas strömt aus der Kammer zu weiterer Verwendung aus. (Patentbl. **20.** 504. DRP. 103454. 19/1. 98.)

Gärungsgewerbe. **Alfred Gough**, Essex, England, *Rotierender Apparat zum Keimen und Trocknen von Getreide.* (Patentbl. **20.** 517. DRP. 102818. 26/3. 98.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Chemische Fabrik Pfersee-Augsburg, Dr. von Rad**, Augsburg, *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen der Albumine mit Schwermetallen, wie z. B. Quecksilber, Silber und Eisen.* Das durch Patent 100874 geschützte Verf. wird dahin erweitert, dafs Albumin aus Milch, Blut, Eiern oder Pflanzen in A. suspendiert und mit einer konz. wss. oder alkoh. Lsg. des Salzes eines Schwermetalles, wie z. B. eines Quecksilber-, Silber- oder Eisensalzes, mehrere Stunden gekocht wird. Die Wirkung des Prozesses wird nicht geändert, wenn an Stelle von A. ein anderes indifferentes Suspensionsmittel, wie z. B. Aceton, oder eine hochkonz. Salzlsg., wie z. B. Chlornatrium- oder Chlormagnesiumlsg., angewendet wird. Die Quecksilberverbb. sind stets farblose, die Eisenverbb. gelbbraune, die Silberverbb. dunkelbraune Pulver. Alle sind im W. fast unl., lösen sich aber leicht auf Zusatz einer geringen Menge Alkali und werden aus dieser Lsg. auf Zusatz von S. ausgefällt. Das Metall befindet sich wiederum in der eigenartigen festen Bindung, so dafs es erst nach Zerstörung der Substanz nachgewiesen werden kann. Die nach dem Verf. hergestellten Metallalbuminate sollen zu medizinischen Zwecken Verwendung finden. (Patentbl. **20.** 519. DRP. 103580. 10/4. 98. — Zus.-Pat. zu 100874. 30/11. 97.; vgl. C. **99.** I. 957.)

Schlufs der Redaktion: den 4. Sept. 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 13. 27. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. von Schilling u. **D. Vorländer**, *Die elektrolytische Leitfähigkeit der Hydroresorcine und δ-Ketonsäuren.* Die Hydroresorcine liefern, wie die δ-Ketonss., mit Alkalien neutral reagierende Salze und sind durch A. und Mineralss. esterifizierbar, obwohl sie kein COOH enthalten. Beide Verbb. unterscheiden sich, abgesehen davon, dafs δ-Ketonss. in Naphtalinlsg. teilweise als Doppelmolekül existieren und mit $FeCl_3$ nicht reagieren, hauptsächlich dadurch, dafs erstere eine geschlossene, letztere eine offene C-Atomkette besitzen; sie können aber leicht in einander übergeführt werden.

Ein Vergleich der cyklischen, O-haltigen, organischen Verbb. mit nicht cyklischen ähnlicher Konstitution ergiebt, dafs allgemein die sauren Eigenschaften bei Ringschliefsung zunehmen, dafs insbesondere das intracyklische CO die sauren Eigenschaften stärker vermehrt, als das extracyklische CO im COOR. Im Hinblick auf diese Beziehungen haben die Vff. durch Leitfähigkeitsbestimmungen zu ermitteln versucht, welche Zunahme die sauren Eigenschaften bei Ringschliefsung erfahren, u. ob die Hydroresorcine als Oxyketone stärker reagieren, als die δ-Ketonss. Gemessen wurden (bei 25°): *γ-Acetbuttersäure* (*K.* 0,0022), *β-Methyl-γ-acetbuttersäure* (*K.* 0,0027), *β-Phenyl-γ-acetbuttersäure* (0,0032), *β-Phenyl-γ-trimethacetbuttersäure* (0,0025); *Hydroresorcin* (0,000 55), *Methylhydroresorcin* (0,000 57), *Dimethylhydroresorcin* (0,000 71), *Phenylhydroresorcin* (0,0012), *Furylhydroresorcin* (0,0015), *Methylhydroresorcylsäureäthylester* (0,0037), *Dimethylhydroresorcylsäuremethylester* (0,0048), *Phenylhydroresorcylsäureäthylester* (0,0061), u. ferner die *Nitrile* der *Phenylhydroresorcylsäure* (0,019) und der *Phenylmethylhydroresorcylsäure* (0,020).

Aus den Bestimmungen ergiebt sich, dafs die Ketonss. etwa 3—5-mal so stark sind, als die ihnen nahestehenden Hydroresorcine, durch Bestimmung der Leitfähigkeit lassen sich also letztere von δ-Ketonss., nicht aber Ester oder Nitrile der Hydroresorcylss. von δ-Ketonss. oder anderen Carbonss. unterscheiden.

Dafs die sauren Eigenschaften durch Ringschliefsung vermehrt werden, ergiebt sich besonders prägnant aus dem Unterschied in der Leitfähigkeit des cyklischen Hydroresorcins (0,000 55) und des acyklischen Acetylacetons (0,000 005).

Der Eintritt von Alkylen trägt ebenfalls zur Erhöhung der Konstante bei, und zwar sowohl bei δ-Ketonss., als bei den Hydroresorcinen, den Estern und Nitrilen der Hydroresorcylss.; in höherem Mafse als Methyl bewirkt Phenyl und noch mehr als dieses Furyl eine Erhöhung der sauren Eigenschaften. (Liebig's Ann. **308**. 184 bis 202. 1/8. Halle a/S. Chem. Inst. d. Univ.) Helle.

Berthelot u. **Le Chatelier**, *Über die Schnelligkeit der Explosion des Acetylens.* Die Verfasser berichten ausführlich über Explosionsversuche mit Acetylen, welches unter wechselndem Druck (5—36 Atmosphären) in Glasröhren eingefüllt und zur Explosion gebracht wurde. Die Versuche ergaben das Resultat, dafs die Explosion des Acetylens sich mit einer Schnelligkeit verbreitet, welche mit dem Druck gröfser wird, und zwar von 1000 m auf 1600 m in der Sekunde bei einer Vergröfserung des Druckes von 5 auf 30 Atmosphären. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 427—34. [28/8.*].) Hesse.

C. L. Speyers, *Über van't Hoff's Gleichung und die Molekulargewichte von Flüssigkeiten.* Der Vf. sucht die Abweichungen aufzuklären, welche zwischen den Molekulargewichten von Fll. in flüssigen Lösungsmitteln, berechnet aus den Dampfdrucken des letzteren mit Zugrundelegung der Gleichung:

$$\frac{n}{N} = \frac{p-p'}{p'}, \text{ resp. } \frac{n}{N} = ln \frac{p}{p_1}$$

bestehen. Der Vf. leitet die letztere Beziehung in der von van't Hoff befolgten Weise für beliebig konz. Lsgg. ab und gelangt zu demselben Ergebnis, obwohl die Anwendung derselben zur Berechnung von Molekulargewichten für Bzl.-Essigsäuremischungen bei höheren Konzentrationen zu stark abweichenden Werten besonders für Essigs. führt, während die erste Gleichung gut stimmende Zahlen giebt. Eine Aufklärung kann bisher dafür nicht gegeben werden, wenn nicht angenommen wird, daſs die Gesetze des osmotischen Druckes auf diese Verss. nicht anwendbar sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 725—33. 3/9. [6/5.] Rutger's College.) Böttger.

Harry C. Jones und **Nicholas Knight**, *Beitrag zum Studium der wässerigen Lösungen von Doppelsalzen. III. Chloride und Bromide.* (Vergl. Jones und Ota, Amer. Chem. J. **22**. 5; C. **99**. II. 353.) Es wurde die Leitfähigkeit von Lsgg. des Salzes $2NaCl \cdot ZnCl_2 \cdot 3H_2O$ bestimmt und mit den Leitfähigkeiten von Lsgg. von Chlornatrium und Zinkchlorid verglichen. Gemessen wurden ferner die Leitfähigkeiten von Lsgg. von NH_4Cl, $MgCl_2$ und des Doppelsalzes $NH_4Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, des Doppelsalzes $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, von $SrCl_2$, $CdCl_2$ u. des Doppelsalzes $SrCl_2 \cdot 2CdCl_2 \cdot 7H_2O$. Es ergab sich, daſs die Leitfähigkeit der konz. Lsgg. des Doppelsalzes $2NaCl \cdot ZnCl_2 \cdot 3H_2O$ weit kleiner ist, als die berechnete Leitfähigkeit der gemischten Lsg. der Salze, wenn diese keine Doppelmoleküle in der Lsg. bilden würden. In verd. Lsgg. ist die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung kleiner, woraus sich ergiebt, daſs das Doppelsalz bei der Verdünnung in die Komponenten zerfällt. In konz. Lsgg. existieren auch die anderen vier Doppelsalze als solche. Das Strontiumkadmiumchlorid bleibt auch bei gröſseren Verdünnungen in der Lsg. bestehen. Um diese Schlüsse mehr zu sichern, untersuchten die Vff. auch die Leitfähigkeiten von gemischten Lsgg. solcher Salze, die kein Doppelsalz bilden, und zwar von Chlorkalium und Chlorammonium. Auch hier zeigt sich eine kleinere Leitfähigkeit der gemischten Lsg. als der Berechnung auf Grund einfacher Addition entspricht. Indessen sind die Differenzen weit kleiner, als bei den Doppelsalzen.

Von Doppelbromiden wurden untersucht: $BaBr_2 \cdot CdBr_2 \cdot 4H_2O$, $KBr \cdot CdBr_2 \cdot {}^1/_2 H_2O$, $2NaBr \cdot 3CdBr_2 \cdot 6H_2O$, $3NH_4Br \cdot ZnBr_2$. Die beiden letztgenannten Doppelsalze sind neu. Auch diese vier Doppelsalze existieren in konz. Lsgg. und werden nur bei sehr groſsen Verdünnungen in die Komponenten zerlegt. Das Natriumkadmiumbromid existiert noch bei Verdünnungen von mehr als 7000 Litern. Die Vff. beabsichtigen, die Frage nach der Existenz von Doppelsalzen in Lsgg. noch durch Messungen der Wanderungsgeschwindigkeit zu studieren. (Amer. Chem. J. **22**. 110—41. August. Johns Hopkins Univ.) Bodländer.

Anorganische Chemie.

Karl Zulkowski, *Über das Erhärten des Gipses.* Die Verss., welche Vf. über die Frage der Vorgänge beim Erhärten des Gipses angestellt hat, führten zu dem Ergebnis, daſs das Erstarren des gewöhnlich gebrannten Gipses auf einem chemischen Vorgange beruht, welcher darin besteht, daſs aus der ursprünglichen Kalkverb. durch 2 Mol. W. ein schwerer l. Körper, d. i. das Kalksalz der Hexahydroxylschwefels., gebildet wird. Der durch mäſsige Glühhitze gebrannte Gips ist auch befähigt, W.

aufzunehmen und zu erhärten, nimmt aber infolge der gröfseren Dichte nur 1 Mol. W. auf unter B. der Kalkverb. der Tetrahydroxylschwefels. Das W. spielt in beiden Fällen bei der Erhärtung eine Doppelrolle, indem es zunächst die ursprüngliche, leichter l. Kalkverb. zu lösen sucht, dann mit derselben in chemische Verb. tritt u. einen schwerer l. Körper bildet, der sich krystallinisch ausscheidet und zu einer kompakten M. erhärtet. (Chem. Ind. **22**. 349—52. August. Lab. chem. Technol. D. techn. Hochsch. Prag.) PROSKAUER.

Chas. L. Reese, *Die Einwirkung von Chromsäure auf Wasserstoff.* Wasserstoff wird in Abwesenheit von katalytischen Stoffen von Chromsäure in gesättigter wss. Lsg. bei 40° nicht oxydiert und nur langsam bei 50°. Oberhalb 61° ist die Absorption schneller. Die Lsgg. entwickeln dabei Sauerstoff, wenn die Temperatur höher ist als 78°. Die Sauerstoffentwickelung erfolgt auch in etwa demselben Umfang bei Erhitzung der Chromsäurelösung in einer Luftatmosphäre. Da die Oxydation des Wasserstoffes schon bei niedrigeren Temperaturen erfolgt, als die Sauerstoffentwickelung, haben beide Vorgänge keine Beziehung zu einander. Elektrolytischer Wasserstoff wirkt auf Lsgg. von reiner Chroms. oder von Chromaten nicht ein. Wird aber Schwefels., Kaliumsulfat oder Chromsulfat zugesetzt, so erfolgt in jedem Falle eine Oxydation des Wasserstoffs, die aber nur bis zu einem bestimmten Grenzbetrage fortgeht, der für jeden Stoff und jede Konzentration verschieden ist. (Amer. Chem. J. **22**. 158—64. August. Johns Hopkins Univ.) BODLÄNDER.

W. Herz, *Über Gleichgewichtserscheinungen zwischen Manganohydroxyd und Ammoniumsalzen.* Die Annahme, dafs Manganosalze durch NH_3 bei Ggw. von Ammonsalzen nicht ausgefällt werden, und dafs ein Nd. erst auftritt, wenn das Manganosalz durch den O der Luft oxydiert worden ist, ist nicht ganz richtig. Die Fällung der Manganosalze wird bei Ggw. von Ammonsalzen verzögert, jedoch ist das Eintreten oder Ausbleiben der Rk. wesentlich nur von der Konzentration der Reagenzien abhängig. Um zu entscheiden, ob hier ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie sie LOVEN (Z. anorg. Ch. **11**. 404; C. **96**. I. 1050) bei der analogen Rk. von Magnesiumsalzen beobachtete, wo das Ausbleiben der Fällung als eine einfache Folge des Massenwirkungsgesetzes erschien, hat Vf. $Mn(OH)_2$ mit den Ammonsalzen im H-Strome unter häufigem Schütteln tagelang stehen lassen und hierauf das durch die Einw. des Hydroxyls auf das Ammonsalz entstandene Gleichgewicht:

$$Mn(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftarrows MnCl_2 + 2NH_4OH$$

bestimmt. Aus den Unterss. geht hervor, dafs die Umsetzungen zwischen Manganhydroxyd und Ammonsalzen dem Massenwirkungsgesetz nicht folgen, und dafs an Stelle des aus diesem Gesetz abgeleiteten Ausdruckes $[Mn^{\cdot\cdot}]^{1,5} = K[NH_4^{\cdot}]$ der einfachere $[Mn^{\cdot}] = K[NH_4^{\cdot}]$ zu setzen ist. Eine Erklärung für diese Ausnahme des Massenwirkungsgesetzes ist vielleicht in der Annahme zu finden, dafs sich das Mn mit dem NH_3 zu komplexen Kationen verbindet. (Z. anorg. Ch. **21**. 243—49. 24/8. Breslau. Chem. Inst. d. Univ. Sep. vom Vf.) DÜSTERBEHN.

Alfred Werner, *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XVIII. Mitteilung. Über Äthylendiamin- und Propylendiaminverbindungen von Salzen zweiwertiger Metalle.* Experimentell bearbeitet von **W. Spruck, W. Megerle** u. **J. Pastor.** Es konnte erwartet werden, dafs sich die Analogie der Ammoniakadditionsprodukte (Metallammoniake) u. der Wasseradditionsprodd. (Hydrate) bei den Ammoniakverbb. zweiwertiger Metallsalze mit aller Schärfe würde nachweisen lassen. Die Verss. zur Darst. eines geeigneten Versuchsmaterials waren von Erfolg begleitet, als Vf., da sich die Ammoniakadditionsprodd. wegen ihrer zu geringen Beständigkeit in wss. Lsg. als ungeeignet erwiesen, Amine, u. zwar Äthylendiamin u. 1,2-Propylendiamin

(im folgenden mit en und pn bezeichnet), zur Anlagerung an die Metallsalze verwandte. Untersucht wurden Ni-, Cu-, Zn-, Cd-, Kobalto- und Platosalze; die gewonnenen Metallaminsalze enthalten im Maximum 3 Äthylendiaminmoleküle (entsprechend 6 Mol. NH_3 oder H_2O) auf 1 Metallatom. Die Verbb. zerfallen in drei Gruppen, je nachdem 3, 2 oder 1 Mol. Diamin an 1 Mol. Metallsalz sich angelagert haben. Die Metallsalze zerfallen nach der Anzahl der Diaminmoleküle (3 oder 2), mit der sie sich im Maximum vereinigen, in zwei Klassen. Zur letzteren gehören die Platosalze, doch ist der Unterschied zwischen diesen beiden Klassen weit tiefgehender Natur, als dies durch die stöchiometrische Zus. angegeben wird.

Vf. bespricht sodann eingehend die zur ersten Klasse gehörenden Verbb. Von den Verbb., die 3 Diaminmoleküle enthalten, krystallisieren sechs mit 2 u. eine mit 1 Mol. W., das durch Äthylendiamin nicht ersetzbar ist. Dieser die Äthylendiaminverbindungen charakterisierende Wassergehalt — das Triäthylendiaminkobaltichlorid, $(Co\ en_3)Cl_3$, krystallisiert mit $3\,H_2O$, das Hexamminkobaltichlorid, $Co(NH_3)_6Cl_3$, wasserfrei — scheint in bestimmter Abhängigkeit zur Zahl der durch das komplexe Radikal geketteten, einwertigen Säurereste zu stehen. Man könnte annehmen, daſs sich zwischen jede Bindung eines Säurerestes mit dem komplexen Radikal ein Wassermolekül eingeschoben hat, jedenfalls aber spielen diese Wassermoleküle eine wesentlich andere Rolle, als die durch NH_3 oder Diamin vertretbaren Wassermoleküle der Hydrate. Der Unterschied in der Konstitution lieſse sich durch die Formulierung $(Ni\ en_3)\genfrac{}{}{0pt}{}{(OH_2\cdot Cl)}{(OH_2\cdot Cl)}$ zum Ausdruck bringen. — Die Radikale $(M^{II}\ en_3)$ u. $(M^{II}\ pn_3)$ sind als komplexe Basenionen in ihren Salzen ebenso wie die Radikale $(M^{III}\ a_6)$ zur doppelten Umsetzung befähigt. In einzelnen Fällen sind diese komplexen Ionen sehr beständig, so daſs die charakteristischen Rkk. der zu Grunde liegenden Metallsalze nicht eintreten. Es ist dies jedoch nur dann der Fall, wenn die das Metallatom umschlieſsende Aminhülle, wie bei Verbb. MA_6, intakt ist; sobald sich hier eine Lücke zeigt, wie bei $Ni\genfrac{}{}{0pt}{}{en_2}{OH_2}J_2$, tritt auch die Wirkung der betreffenden Reagenzien wieder zu Tage. — Gegen SS. sind die Äthylendiamin- u. Propylendiaminverbb. der zweiwertigen Metallsalze nicht beständig.

Für die Beurteilung der Beziehungen der Hexamminverbb. zwei- u. dreiwertiger Metallsalze, besonders in bezug auf deren übereinstimmende Konstitution, bietet die Existenz der Triäthylendiaminkobaltosalzreihe einen wertvollen Beitrag. Das gleiche gilt von den Kupferverbb. bezüglich der Beziehungen der Diaminmetallsalze zu den Hydraten. Von allen Verbb. $(M\ en_3)X_2$ sind die Salze $(Cu\ en_3)X_2$ die einzigen, die durch W. eine tiefer gehende Zers. erleiden, und zwar wird beim Lösen unter gleichzeitigem Farbenumschlag der Lsg. in Rotblau ein Diaminmolekül durch 2 Mol. W. ersetzt:

$$Cu\ en_3SO_4 + 2H_2O = en + \left(Cu\genfrac{}{}{0pt}{}{en_2}{(OH_2)_2}\right)SO_4.$$

Von den bis jetzt dargestellten fünf Nickelsalzverbb., die auf 1 Mol. Salz 2 Mol. Diamin enthalten, gehören $Ni\ en_2Br_2 + 2aq.$ u. $Ni\ pn_2Br_2 + 2aq.$ sicher demselben Verbindungssystem, wie die entsprechenden Kupfersalze an, während sich über die Natur der drei anderen, sowie über die der Nickelsalzverbb. mit 1 Mol. Diamin noch nichts bestimmtes sagen läſst. — Die physikalisch-chemische Unters. ergab, daſs die meisten der untersuchten Verbb. in W. unzers. l. sind, und daſs die Gröſsenordnung der molekularen elektrolytischen Leitfähigkeit von $(Ni\ en_3)SO_4$, $(Zn\ en_3)(NO_3)_2$ und $(Cd\ en_3)J_2$ derjenigen hydratisierter Salze der betreffenden Metalle entspricht, zwar mit dem Unterschied, daſs der absolute Wert bei den Metalläthylendiaminverbb. etwa um 10—30 Einheiten tiefer liegt, als bei den Hydraten.

Experimenteller Teil. I. Hexamminsalze $(MeA_6)X_2$. A. *Triäthylen-*

diaminnickelsalze: (Ni en_3)X_2: Dargestellt aus 1 Mol. des betreffenden Ni-Salzes und 3 Mol. Äthylendiaminmonohydrat. — Sulfat R·SO_4, schöne, hellviolette, nadelförmige Krystalle, unl. in A., wl. in k., leichter in h. W. — Nitrat, R·$(NO_3)_2$, dunkelviolette, tafelförmige Krystalle, zll. in W. — Chlorid, R·Cl_2 + 2 aq., kleine, violette, säulenförmige Krystalle, ll. in W. — Bromid, R·Br_2 + 2 aq., violette, scharfkantige Blätter, swl. in k., ll. in h. W. — Jodid, R·J_2 + 1 aq., rotviolette, schön ausgebildete, prismatische bis plattenartige Krystalle, swl. in k., ll. in h. W. — Hexachlorplatinat, R·$PtCl_6$, braungelber, amorpher, in W. unl. Nd. — B. *Tripropylendiaminnickelsalze*, (Ni pn_3)X_2: Dargestellt aus dem sll. Sulfat durch doppelte Umsetzung. — Sulfat, R·SO_4, erhalten durch Erhitzen von festem $NiSO_4$ + 7 aq., mit der berechneten Menge Propylendiamin u. Umkrystallisieren der M. aus W. Pfirsichblütenfarbenes, mikrokrystallinisches Pulver, sehr ll. in h. W. — Chlorid, R·Cl_2 + 2 aq., schöne, blätterige, rotviolette Kryställchen, ll. in W. — Bromid, R·Br_2 + 2 aq., hellviolette, glänzende, flache Nädelchen, in W. weniger ll. als das Chlorid. — Jodid, R·J_2 + 2 aq., intensiv rotviolett gefärbte Nadeln, in W. schwerer l. als das Bromid. — Rhodanid, R·$(SCN)_2$, rotviolette Krystallnadeln, zwl. in W. — Cyanid, R·Cy_2, hellrosa gefärbte Nadeln, unl. in k., swl. in h. W. — C. *Triäthylendiaminkupfersalze*, (Cu en_3)X_2: Dargestellt aus 1 Mol. des betreffenden Kupfersalzes und 3 Mol. Diamin; lassen sich nur aus ganz konz. Lsg. umkrystallisieren, da sie sonst 1 Mol. Diamin gegen 2 Mol. W. austauschen. — Sulfat, R·SO_4, schöne, rein blaue Nadeln. — Nitrat, R·$(NO_3)_2$ + 2 aq., blauviolette, stark glänzende, schuppenförmige Krystallblättchen. — D. *Triäthylendiaminzinksalze*, (Zn en_3)X_2: Dargestellt aus den betreffenden Zinksalzen und Diamin. — Sulfat, R·SO_4, derbe, weiße Nadeln, ll. in W. — Nitrat, R·$(NO_3)_2$, dicke, farblose, hygroskopische, in W. ll. Nadeln. — Chlorid, R·Cl_2, flache, in W. zll. Krystalle von verzerrter, unbestimmter Gestalt. — Bromid, R·Br_2, ziemlich große, dicke, tafelförmige Krystalle, weniger ll. als das Chlorid. — Jodid, R·J_2, schwach gelblich gefärbte Krystalle, weniger l. als das Bromid. — E. *Triäthylendiaminkadmiumsalze*, (Cd en_3)X_2: Dargestellt wie die Zn-Salze. — Sulfat, R·SO_4, büschelförmig angeordnete, glänzende, spitze Prismen, ll. in h. W. — Nitrat, R·$(NO_3)_2$, schöne, weiße, stark hygroskopische Krystalle. — Chlorid, R·Cl_2, weiße, nadelförmige, in W. ll. Krystalle. — Bromid, R·Br_2, tafelartige Krystalle, weniger ll. als das Chlorid. — Jodid, R·J_2, gut ausgebildete, dicke, prismatische Nadeln, swl. in k., ll. in h. W. — F. *Triäthylendiaminkobaltsalze*, (Co en_3)X_2: Sulfat, R·SO_4, dargestellt aus $CoSO_4$ und Diamin, gelblichfleischfarbener, in W. swl. Nd., der wegen seiner leichten Oxydierbarkeit nicht umkrystallisiert werden konnte.

II. Tetramminsalze (MA_4)X_2 + aq. Die hier aufgezählten Verbb. gehören sicher konstitutionell ganz verschiedenen Typen an. — A. *Diäthylendiaminnickelsalze*, (Ni en_2)X_2: Das Bromid, R·Br_2 + 2 aq., ein blätteriges, blaues, in W. sll., an der Luft verwitterndes Salz und das Jodid, R·J_2 + 2 aq., graublaue, undeutliche, kleinblätterige, sll. Krystallaggregate können aus den betreffenden Ni-Salzen und 2 Mol. Diamin oder aus der Mutterlauge der Triäthylendiaminverbb. erhalten werden. — Das Rhodanid, R·$(SCN)_2$, entsteht auf Zusatz von festem KCNS zur Bromidlsg. in zwei Isomeren, als tiefblauviolette, schwerer l., flache, sechsseitige Platten und als violettrosa gefärbte, leichter l. Nadeln. — B. *Dipropylendiaminnickelsalze*, (Ni pn_2)X_2: Ausgangsmaterial ist die durch Versetzen der $NiSO_4$-Lsg. mit 2 Mol. Diamin entstehende, dunkelblaue Lsg. — Bromid, R·Br_2 + 2 aq., dunkelrötlich blaue, blumenkohlartige, sll. Krystalldrusen, deren Pulver blaßrötlichblau ist und bei längerem Trocknen im Exsikkator grün wird. — Rhodanid, R·$(SCN)_2$, violettrote, mit dunkelblauer Farbe in h. W. l. Krystalle, swl. in k., ll. in h. W., l. auch in A. u. Ä. — C. *Diäthylendiaminkupfersalze*, $\left(Cu^{en_2}_{(OH_2)_2}\right)X_2$: Sulfat, R·$SO_4$, bildet sich aus dem Triäthylendiaminsalz beim Lösen desselben in W. (s. o.) und wird durch A. aus der

Lsg. gefällt. Violettes, körniges, mikrokrystallinisches, in W. sll. Salz. — Chlorid, $R \cdot Cl_2$, aus $CuCl_2$-Lsg. und 2 Mol. Diamin, grofse, rotblaue, in W. ll. Krystallblätter. — D. Platinsalze: *Dipropylendiaminplatochlorid*, $(Pt\,pn_2)Cl_2$, durch Erhitzen einer K_2PtCl_4-Lsg. mit 2 Mol. Diamin unter Rückflufs, bis Lsg. eingetreten ist; weifse, wasserhaltige Blättchen. Durch Schütteln der Lsg. mit Ag_2O entsteht eine alkal. reagierende Lsg. der freien Base, die zur Darst. des *Bromids*, $(Pt\,pn_2)Br_2$, schneeweifse, wasserhaltige, auch in k. W. leicht l. Blättchen, und des *Jodids*, $(Pt\,pn_2)J_2$, kleine, undeutliche Krystalle, dient. — *Dichlorodipropylendiaminplatinchlorid*, $\left(Pt{Cl_2 \atop pn_2}\right)Cl_2$, aus $(Pt\,pn_2)Cl_2$ durch Einw. von Cl, gelbliche, prismatische Krystalle. — *Dibromodipropylendiaminplatinchlorid*, $\left(Pt{Br_2 \atop pn_2}\right)Cl_2$, auf analoge Weise dargestellt, gelbe, in w. W. leicht l. Krystalle. — *Propylendiamindiamminplatochlorid*, $\left(Pt{(NH_3)_2 \atop pn}\right)Cl_2$, durch Einw. von NH_3 auf eine sd., wss. Suspension von Propylendiamindichloroplatin (s. u.), wegen seiner Leichtlöslichkeit nur als Platinchlorürsalz, lilafarbenes, mikrokrystallinisches, fast unl. Pulver, isoliert. — *Dibromopropylendiamindiamminplatinchlorid*, $\left(Pt{Br_2 \atop {(NH_3)_2 \atop pn}}\right)Cl_2$, durch Einw. von Br auf eine konz. Lsg. des vorhergehenden Chlorids, schöne, gelbe, in W. sll. Krystalle.

III. Diamminsalze, $M{A_2 \atop X_2}$ + aq. A. Nickelsalze: *Tetraquoäthylendiaminnickelsulfat*, $\left(Ni{en \atop (OH_2)_4}\right)SO_4$ + 1 aq., durch Zusatz von verd. Äthylendiamin zu einer $NiSO_4$-Lsg., bis eine Fällung des Triäthylendiaminnickelsulfats einzutreten beginnt, rein blaue Tafeln oder rosettenartig angeordnete Nadeln, wl. in k., ll. in w. W. — *Propylendiaminnickelrhodanid*, $\left(Ni{pn \atop (SCN)_2}\right)$ + 1 aq., aus der Mutterlauge vom Dipropylendiaminnickelrhodanid oder auf Zusatz von KCNS zu einer Lsg. von je 1 Mol. $NiSO_4$ und Diamin, grünblaues, krystallinisches, in W. leicht l. Pulver. — B. Platinsalze. *1,2-Dichloropropylendiaminplatin*, $\left(Pt{pn \atop Cl_2}\right)$, aus Kaliumplatinchlorid und Diamin, schöne, hellgelbe, voluminöse Krystallnadeln, swl. in k., ll. in sd. W. — *Tetrachlorpropylendiaminplatin*, $\left(Pt{Cl_4 \atop pn}\right)$, durch Einw. von Cl auf die vorhergehende Verb., zitronengelbe, schöne, flache, in W. ll. Kryställchen. — Beim Eindampfen der Lsg. von 1 Mol. Tetrachlorpropylendiaminplatin mit 1 Mol. Propylendiamin zur Trockne wurde ein Gemisch, bestehend aus einem gelblichweifsen und einem weifsen Salz, erhalten, die beide den gleichen Pt-Gehalt, stimmend auf die Formel $\left(Pt{Cl_2 \atop pn_2}\right)Cl_2$, zeigten. — Die Verss., zu Verbb. einer Tripropylendiaminplatinreihe zu gelangen, verliefen negativ. (Z. anorg. Ch. **21**. 201—42. 24/8. [Juni.] Zürich. Univ.-Lab.) DÜSTERBEHN.

Theodor William Richards und **Gregory Paul Baxter**, *Revision des Atomgewichtes von Kobalt. II. Mitteilung. Die Bestimmung des Kobalts im Kobaltbromid.* Die Arbeit ist aus denselben Gründen unternommen und in gleicher Weise durchgeführt worden, wie die Bestimmung des Ni im Nickelbromid (S. 14). Die Reduktion des Kobaltbromids wurde durch feuchten, sorgfältig gereinigten H ausgeführt. Das auf diese Weise gewonnene graue, schwammige Metall besitzt nicht die Fähigkeit, H in merklichen Mengen zu absorbieren. Das sublimierte Kobaltbromid enthielt ebenfalls eine geringe Menge einer aus dem Porzellanrohr stammenden Verunreinigung, die zum gröfsten Teil aus NaBr bestand und durch Auslaugen mit h. W.

aus dem reduzierten Co entfernt werden konnte. Das hierbei in geringer Menge zugleich in Lsg. gehende Kobaltohydroxyd wird im Gegensatz zum Nickelhydroxyd während des Eindampfens der Fl. durch die Luft zu Kobaltihydroxyd weiter oxydiert, fällt hierbei aus u. kann abfiltriert werden. Das Gewicht des Verdampfungsrückstandes stimmte jedoch mit dem Gewicht des aus der Lsg. ausgefällten und auf NaBr umgerechneten AgBr nicht ganz genau überein. Die Unsicherheit über die Natur und Menge dieser Verunreinigung verursacht eine Unsicherheit des im vorigen Jahre angegebenen Resultates (Z. anorg. Ch. **16**. 362; C. **98**. I. 1162) von 1 : 6000. Da die Resultate also weniger gut übereinstimmen, als man erwarten sollte, so wird das Atomgewicht des Co nochmals nach einer ganz anderen Methode bestimmt werden. Die Werte schwankten von 59,021—58,955, das Mittel betrug 58,995, die Abweichung vom Mittelwert im Durchschnitt 0,012. Das Atom Co ist nach den Unterss. der Vff. nahezu um $^1/_3 {}^0/_0$ schwerer, als das Atom Ni. Zum Schlufs gehen Vff. auf die von Winkler an der von den Vff. benutzten Methode geübten Kritik (Z. anorg. Ch. **17**. 263; C. **98**. II. 265) näher ein. (Z. anorg. Ch. **21**. 250—72. 24/8. [28/10. 1898.] Cambridge.) Düsterbehn.

E. Leidié, *Über die Reinigung des Iridiums.* (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 163 bis 166. 15/8. — C. **99**. II. 471.) Proskauer.

Organische Chemie.

Albert Dahms, *Über die Erstarrung der Gemische von Essigsäure und Wasser.* Vf. legt dar, dafs die Beobachtungen von Coppet (Ann. Chim. Phys. [7] **16**. 275; C. **99**. I. 584) von ihm bereits vor einigen Jahren gemacht worden sind (vgl. Wiedemann's Ann. **60**. 122 u. **54**. 486), und dafs insbesondere die Beobachtung von zwei EE. eines und desselben Gemisches vom Vf. erwähnt worden ist. Was die numerischen Werte anbetrifft, so sind die Bestimmungen Coppet's mit denen des Vf.'s in meistens guter Übereinstimmung:

Erniedrigung des E. des Wassers durch Essigsäure			Erniedrigung des E. der Essigsäure durch Wasser		
Essigsäure	Wasser	Erstarrungstemperatur des Wassers	Essigsäure	Wasser	Erstarrungstemperatur der Essigsäure
0	100	0	100	0	16,675 *
0,31	99,69	— 0,10	99,95	0,05	16,50
2,49	97,51	— 0,81	99,71	0,29	16,06
7,82	92,18	— 2,59	98,85	1,15	14,54
15,19	84,81	— 5,06	97,06	2,94	11,81
20,28	79,72	— 6,92	93,47	6,53	7,21
25,40	74,60	— 8,98 *	89,67	10,33	+ 2,95 *
31,67	68,33	—11,47	89,26	10,74	+ 2,46
38,68	61,32	—14 5	84,20	15,80	— 2,9
41,57	58,43	—15,9	83,62	16,38	— 3,94 *
47,03	52,97	—19,30 *	78,47	21,53	— 8,8
48,94	51,06	—19,8	75,44	24,56	—12,80 *
51,30	48,70	—21,3	70,03	29,97	—18,10 *
55,48	44,52	—23,9	69,13	30,87	—17,9
55,86	44,14	—24,32 *	63,43	36,57	—23,87 *
57,43	42,57	—25,4	62,48	37,53	—24,90 *
60,00	40,00	—26,75 *	60,70	39,30	—25,20
63,29	36,71	—28,87 *	60	40	—26,75 *

Die mit einem * versehenen Beobachtungen stammen von Coppet. (Ann. Chim. Phys. [7] **18**. 140—42. September.) Hesse.

L. C. de Coppet, *Antwort zur Notiz von Albert Dahms.* Vf. antwortet auf die Prioritätsreklamation von Dahms (vorst. Ref.), indem er darauf hinweist, dafs die erste Arbeit von Dahms keine Unters. von wss. Gemischen enthält. Die im Anhang zur zweiten Arbeit von Dahms gemachten Mitteilungen über die EE. von W. und Essigs. seien ihm entgangen. Vf. sei aber der erste gewesen, der in seinen Arbeiten (Ann. Chim. Phys. [4] **23**. 372; **25**. 539; **26**. 121) darauf hingewiesen habe, dafs es feste Erstarrungspunkte gebe, welche niedriger als die Eutexiepunkte oder als der kryohydratische Punkt liegen. (Ann. Chim. Phys. [7] **18**. 142—44. Sept.) Hesse.

R. A. Worstall, *Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitroheptan.* Da Nitrosulfoss. der aliphatischen Reihe noch unbekannt sind, liefs der Vf. Schwefels. verschiedener Konzentration auf ihm gerade zur Verfügung stehendes *Nitroheptan*, $C_7H_{15}\cdot NO_2$, einwirken. In allen Fällen bildete sich hierbei *Heptylsäure*, $C_6H_{13}\cdot COOH$, nur bei Anwendung rauch. k. S. gelang die Isolierung einer *Nitroheptansulfosäure*, $NO_2\cdot C_7H_{14}\cdot SO_3H$, in kleiner Menge. Die nur als dicker brauner Sirup erhaltene S. gab ein aus 90%ig. A. in gelbroten, in h. W. u. A. zll. Platten krystallisierendes Ba-Salz der Zus. $(NO_2\cdot C_7H_{14}\cdot SO_3)_2Ba$. (Amer. Chem. J. **22**. 164—67. [März.] Chem. Lab. Purdue University. Lafayette Inst.) Stelzner.

Siegfried Ruhemann und A. V. Cunnington, *Die Kondensation von Äthylsalzen der Säuren aus der Acetylenreihe mit Ketoverbindungen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 248.) Es werden folgende Verbb. beschrieben: *γ-Phenyl-α'-methyl-α-pyron* (I.). Zur Mischung von Phenylpropiolsäureäthylester u. Acetylaceton wird etwas Natriumäthylat gesetzt und einige Tage gekocht. Das mit verd. Schwefels. ausgeschiedene Öl liefert bei der Dest. Phenylmethylacetyl-α-pyron (Kp_{12}. 210—220°) u. γ-Phenyl-α'-methyl-α-pyron (Kp_{12}. 270—280°). Letzteres krystallisiert aus A. in gelben, prismatischen Platten, welche bei 172° erweichen. F. 180°. Mit Äthylamin entsteht, wie mit Ammoniak ein Anlagerungsprod. Dasselbe liefert ein Silbersalz, $C_{17}H_{20}NO_4Ag$, dessen Überführung in das Pyridinderivat noch nicht ausgeführt ist. *γ-α'-Diphenyl-β'-acetyl-α-hydroxypyridin.* Benzoylaceton und Phenylpropiolsäure liefern ein α-Pyronderivat von der Formel II. Das Silbersalz, $C_{19}H_{16}\cdot AgNO_3$, des Ammoniakanlagerungsprod. giebt mit Jodäthyl die *Äthylverbindung* von

I. $C_6H_5<\begin{matrix}CH\text{———}CO\\CH:C(CH_3)\end{matrix}>O$ II. $C_6H_5\cdot C<\begin{matrix}CH\text{————————}CO\\C(COCH_3):C(C_6H_5)\end{matrix}>O$

der Formel III. Gelbe Platten aus A. F. 161—162°. Diese geht bei der Dest. im Vakuum in das genannte Pyridinderivat über (IV.). Farblose Nadeln aus A., F. 225°.

III. $C_6H_5<\begin{matrix}CH\cdot COOC_2H_5\\C(COCH_3):C(C_6H_5)NH_2\end{matrix}$ IV. $C_6H_5\cdot C<\begin{matrix}CH\text{————————}COH\\C(COCH_3):C(C_6H_5)\end{matrix}>N$

Acetessigester u. p-Nitrophenylpropiolsäureester liefern den entsprechenden *γ-p-Nitrophenyl-β'-methyl-α-pyron-β'-carbonsäureester* (V.). Gelbe Prismen aus Ä. oder A. F. 131—132°. Aus Benzoylessigester und p-Nitrophenylpropiolsäureester entsteht *γ-p-Nitrophenyl-α'-phenyl-α-pyron-β'-carbonsäureester* (VI.). Gelbe Platten, wl. in

V. $NO_2\cdot C_6H_4\cdot C<\begin{matrix}CH\text{————————}CO\\C(CH_3):C(COOC_2H_5)\end{matrix}>O$ VI. $NO_2\cdot C_6H_4\cdot C<\begin{matrix}CH\text{————————}CO\\C(COOC_2H_5):C(C_6H_5)\end{matrix}>O$

A. F. 150°. Oxalessigester und Phenylpropiolsäureester geben *γ-Phenyl-α-pyron-α'-β'-dicarbonsäureester* (VII.). Die Rk. mufs in äther. Lsg. ausgeführt werden. Gelbe, prismatische Platten. F. 94—95°; sll. in A.

Nach früheren Erfahrungen entstehen bei der Einw. von Phenylpropiolsäureester auf die β-Diketone oder β-Ketoss. aufser den Pyronderivaten auch ungesättigte Verbb., welche vielleicht Zwischenprodd. darstellen. Eine solche Verb. konnte aus Propyl-

$$\text{VII.}\quad C_6H_5\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH\text{———————————}CO\\C(COOC_2H_5):C(COOC_2H_5)\end{matrix}\!\!>\!O$$

acetessigester isoliert werden: *Verbindung* $C_{20}H_{26}O_5$ $C_2H_5OOC\cdot CH:C(C_6H_5)\cdot C(CO\cdot CH_3)(C_3H_7)\cdot COOC_2H_5$, Kp_{10}. 203—206°. Die aus Acetylendicarbons. entstehenden Verbb., deren Zus. und Eigenschaften im kurzen Referat mitgeteilt sind, werden bezeichnet als *Benzoyltrimethylentricarbonsäureester* (kurzes Ref. III.) und *Acetyltrimethylentricarbonsäureester* (ibid. II.). (J. Chem. Soc. London **75**. 778—86. August. Cambridge. Gonville and Caius College.) POSNER.

Henry B. Hill und **Joseph Torrey jr.**, *Über Nitromalonsäurealdehyd.* (Vgl. vorläufige Mitteilung, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2597; C. **95**. II. 1117.) HILL und SANGER haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1906) gezeigt, dafs bei der Einw. von Alkalinitriten auf Mukobroms. und deren Ester in Lsgg. in verd. A. als Endprod. ein Alkalisalz, $KC_3H_2NO_4\cdot H_2O$, entsteht. Die Vff. weisen nach, dafs diese Verb. das Salz des *Nitromalonsäurealdehyds*, $CHNO_2\cdot(COH)_2$, ist. Das Natriumsalz des Aldehyds, $NaC_3H_2NO_4\cdot H_2O$, wird auf Zusatz von Mukobroms. zu einer Lsg. von Natriumnitrit in verd. A. erhalten. Die Temperatur steigt auf 50°, u. man mufs gegen Ende der Rk. künstlich auf 50° erwärmen. Das Salz verliert das Krystallw. nur unter Zers. Es ist sll. in W., wl. in A. u. scheidet sich aus der h. alkoh. Lsg. in dünnen Nadeln ab. Das reine Salz scheint farblos zu sein, läfst sich aber schwer von den färbenden Verunreinigungen trennen. Versetzt man die wss. Lsg. mit der äquivalenten Menge Salzs. und läfst stehen, so scheidet sich s. Trinitrobenzol, $C_6H_3(NO_2)_3$, F. 121—122°, ab. Daneben entsteht Ameisens. nach der Gleichung:

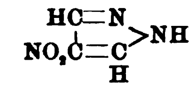
$$3\,C_3H_3NO_4 = C_6H_3(NO_2)_3 + 3\,CH_2O_2.$$

Den freien Nitromalonsäurealdehyd erhält man bei Ausschlufs von W., indem man das Silbersalz des Aldehyds mit einer Lsg. von HCl in trockenem Ä. versetzt. Er scheidet sich bei Verdunstung der äth. Lsg. in Krystallen ab und kann aus Lg., welches etwas Ä. enthält, in federförmigen Aggregaten kleiner, farbloser Prismen, F. 50—51°, erhalten werden. Der Aldehyd ist ll. in A., Ä., Chlf. und Bzl., wl. in sd. Lg. Aus der wss. Lsg. scheidet sich nach kurzer Zeit s-Trinitrobenzol ab. Der Nitromalonsäurealdehyd hat nach Analyse und kryoskopischer Bestimmung in Bzl. das der Formel $C_3H_3NO_4$ entsprechende Molekulargewicht.

Mit Anilinchlorhydrat giebt Natriummalonaldehyd in wss. Lsg. *Nitromalonaldehydanil*, $C_9H_8N_2O_3$, gelbe Tafeln aus h. A., F. 143—144°, wl. in Ä., Chlf., Bzl. und Lg., unl. in W., ll. in h. A. Mit zwei Molekülen Anilin kondensiert sich der Aldehyd auf Zusatz von freiem Anilin zu einer wss. Lsg. des Natriumsalzes. Das *Nitromalonaldehyddianil*, $C_{15}H_{13}N_3O_2$, krystallisiert aus verd. A. in gelben Nadeln, F. 93 bis 94°, leichter l. in A., Ä., Chlf., Bzl. und Lg., als das Anil, wird durch verd. Alkalien nicht angegriffen, durch S. in das Monoanil verwandelt. Ganz analog sind die Rkk. mit Toluidin. Das *Nitromalonaldehyd-p-tolil*, $C_{10}H_{10}N_2O_3$, hat F. 176 bis 177°, das *Nitromalonaldehyddi-p-tolil* ist etwas weniger l., als das Dianil; F. 138°. Ähnliche Kondensationen treten auch mit Phenylhydrazin ein. Die Phenylhydrazone werden aber leicht in Phenylnitropyrazol verwandelt. Das *Nitromalonaldehydphenylhydrazon*, $C_9H_9N_3O_3$, bildet gelbe Nadeln, ll. in W., wl. in k. Ä. oder A. Das Hydrazon schm. bei 101°, erstarrt bei längerer Erhitzung und geht in das bei 125° schm. Phenylnitropyrazol über. Auch in Lsgg. erfolgt die Umwandlung sehr leicht. *Nitromalonaldehyddiphenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}N_5O_2$, ist noch weit weniger beständig, als das Monohydrazon; es bildet einen orangeroten Nd. vom F. 98°. In alkal. Lsg. ist es

ziemlich beständig und giebt beständige Salze. Das Natriumnitromalondiphenylhydrazon, $NaC_{15}H_{14}N_5O_2$, bildet lange, gelbe Nadeln, ll. in A., wl. in k. W. Das Bleisalz, $Pb(C_{15}H_{14}N_5O_2)_2$, ist unl. in W. und A.

Aus den Hydrazonen entsteht durch Erhitzung in A. das *1-Phenyl-4-nitropyrazol*, $C_9H_7N_3O_2$; fast weifse, seidenförmige Nadeln aus Lg. oder Ä., Prismen aus A., F. 126—127°, ll. in Ä., Chlf. u. Bzl., wl. in Lg. Die Verb. giebt mit Natrium die Pyrazolreaktion. Die Muttersubstanz, das *4-Nitropyrazol* (s. nebenst. Formel), wurde

$C_3H_3N_3O_2$ 

durch Einw. von Hydrazinsulfat auf das Natriumsalz des Aldehyds dargestellt; F. 157—158°, läfst sich durch Krystallisation aus verd. A. oder durch Sublimation reinigen u. ist identisch mit dem von Buchner beschriebenen Prod. Mit salzsaurem Hydroxylamin giebt die Natriumverbindung des Aldehyds *β-Nitroisoxazol*, $C_3H_2N_2O_3$. Die Verb. bildet aus einem Gemisch von Ä. und Lg. farblose, rhombische Tafeln, F. 46—47°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., wl. in CS_2, swl. in Lg. Die frische wss. Lsg. ist farblos und reagiert neutral gegen Lackmus. Nach einiger Zeit wird die Lsg. gelb und sauer. Die alkal. Lsg. ist tiefgelb. Läfst man salzsaures Hydroxylamin in alkal. Lsg. auf die Natriumverb. des Aldehyds wirken, so erhält man das Natriumsalz des *Nitromalonaldehyddioxims*, $NaC_3H_4N_3O_4$, hellgelbe Prismen oder sechsseitige Tafeln. Auf Zusatz von Salzs. oder beim Erwärmen der Lsg. über 100° tritt Zers. ein. Das Silbersalz, $AgC_3H_4N_3O_4$, ist ein hellgelber, mikrokrystallinischer Nd. Das Natriumsalz des Dioxims giebt mit salzsaurem Anilin *Nitromalonaldehydaniloxim*, $C_9H_9N_3O_3$, gelbe, kugelförmige Aggregate, F. 162°, wl. in Ä., Chlf. und Bzl., ll. in verd. Natronlauge, wird aus der Lsg. unverändert gefällt.

Mit Aceton kondensiert sich der Nitromalonaldehyd in alkal. Lsg. unter B. von p-Nitrophenol nach der Gleichung:

$$C_3H_3NO_4 + C_3H_6O = C_6H_5NO_3 + 2H_2O.$$

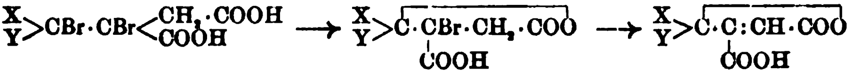
Ähnliche Kondensationsprodd. giebt der Aldehyd mit anderen Ketonen und mit Ketonss. (Amer. Chem. J. **22**. 89—110. August. Harward College.) Bodländer.

William A. Bone u. Charles H. G. Sprankling, *Untersuchungen über die alkylsubstituierten Bernsteinsäuren.* 1. Teil. Darstellungsweisen. Die Vff. besprechen zunächst ausführlich die bisher bekannten Methoden zur Darst. alkylsubstituierter Bernsteinss. und vergleichen dieselben mit der von Bone (Proceedings Chem. Soc. **1898/99**. 5—6; C. **99**. I. 593) ausgearbeiteten neuen Methode in bezug auf Ausbeuten etc. An Zwischenprodd. werden beschrieben: *β-Methylcyanbernsteinsäureester*, $C_2H_5OOC \cdot CH(CN) \cdot CH(CH_3)COOC_2H_5$. Aus Natriumcyanessigester und α-Brompropionsäureester. Öl. Kp_{17}. 160—165°, $D^0{}_4$. 1,0959. Liefert bei der Methylierung *α-β-Dimethylcyanbernsteinsäureester*, $C_{11}H_{17}O_4N$. Öl. Kp_{15-40}. 159—162°, $D^0{}_4$. 1,0791. *β-β-Dimethylcyanbernsteinsäureester*, $C_{11}H_{17}O_4N$. Aus Natriumcyanessigester und α-Bromisobuttersäureester. Kp_{17}. 166—170°. $D^0{}_4$. 1,0742. Liefert bei der Methylierung *Trimethylcyanbernsteinsäureester*, $C_{12}H_{19}O_4N$. Kp_{20}. 157—158°, $D^0{}_4$. 1,0628. Die Ester liefern bei der Hydrolyse mit starker Salzs. die entsprechenden methylierten Bernsteinsäuren. Zur leichten Charakterisierung der letzteren dienen folgende Derivate: *Methylbernsteinsäure*, F. 111°. Anhydrid, F. 5—10°. Monoanilid, $C_{11}H_{13}O_3N$, F. 148—149°. Ca-Salz, lufttrocken, $C_5H_6O_4Ca + 3H_2O$. *Trans-s-dimethylbernsteinsäure*, F. 209°. Anhydrid, F. 41—43°. Monoanilid, $C_{12}H_{15}O_3N$, F. 169 bis 171°. Ca-Salz, $C_6H_8O_4Ca$. *Cis-s-dimethylbernsteinsäure*, F. 128°. Anhydrid, F. 51°. Monoanilid, $C_{12}H_{15}NO_3$, F. 136—137°. Ca-Salz, $C_6H_8O_4Ca + 2H_2O$. *as-Dimethylbernsteinsäure*, F. 140—141°. Anhydrid, F. 31°. Monoanilid, $C_{12}H_{15}O_3N$, F. 186—187°. Ca-Salz, $C_6H_8O_4Ca + H_2O$. *Trimethylbernsteinsäure*,

F. 148—149°. *Anhydrid*, F. 38°. *Monoanilid*, $C_{18}H_{19}O_2N$, F. 135°. Ca-Salz, $C_7H_{10}O_4Ca + 3H_2O$. Zum Schlufs geben die Verfasser noch Bestimmungen der verschiedenen Dissociationskonstanten. (J. Chem. Soc. London **75**. 839—64. August. Manchester. Owens College.) Posner.

Hans Stobbe, *Über ungesättigte Dicarbonsäuren aus Ketonen und Bernsteinsäureester*. II. Abhandlung (I. Abhandlg. Liebig's Ann. **282**. 280; C. **95**. I. 210). S. C. **99**. I. 26. Vf. berichtet im Folgenden über die Kondensationsprodd. von Benzophenon, Acetophenon, Desoxybenzoïn und Dibenzylketon mit Bernsteinsäureester. Während früher meist alkoholfreies Na-Äthylat bei der Temperatur eines Eis-NaCl-Gemisches empfohlen wurde, kann mit Vorteil auch stark gekühlte alkohol. Na-Äthylatlsg. verwendet werden; die im Kältegemisch beginnende Rk. ist durch mehrwöchiges Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder, namentlich bei träge reagierenden Ketonen, durch anhaltendes Erwärmen zu beenden. Je nach der Konstitution des Ketons bildet sich entweder nur eine Itakons. oder nur eine Alkylenbrenzweins., oder ein Gemisch von SS. beider Kategorien; so aus Benzophenon nur γ-Diphenylitakons., aus Acetophenon γ-Methyl-γ-phenylita- und isoitakonss., die einander stereoisomer sind, sowie γ-Methylen-γ-phenylbrenzweins., aus Desoxybenzoïn γ-Phenyl-γ-benzylidenbrenzweins., aus Dibenzylketon γ-Benzyl-γ-benzylidenbrenzweinsäure.

Die γ-disubstituierten Itakonss., $\genfrac{}{}{0pt}{}{X}{Y}{>}C:C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2COOH\ (a)}{COOH\ (b)}$. Die substituierten Itakonss. sind wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte und spalten sämtlich bei 170—185° oder schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Einw. von Acetylchlorid W. ab unter B. von Anhydriden, die bei den stereoisomeren SS. verschieden sind. Die Dissociationskonstante ist bei der monosubstituierten Itakons. kleiner als bei der Itakons., sie steigt aber wieder bei der disubstituierten, und zwar haben die Phenyl-substituierten höhere Dissociationskonstante. Die γ-disubstituierten Itakonss. sind nur durch grofsen Überschufs von NaHg zu gesättigten SS. reduzierbar; ihre Diäthylester reagieren nicht mit Natriummalonsäureester. Oxydation mit $KMnO_4$ spaltet sie an der Doppelbindung unter Rückbildung des ursprünglich angewandten Ketons in fast quantitativer Ausbeute. Sie addieren in Chloroformlsg. kein Br, wohl aber bei Ggw. von W.; die nicht beständigen Dibromitakonss. gehen unter HBr-Verlust in Bromparakonss. über, die bei nochmaliger HBr-Abspaltung Akonss. liefern:



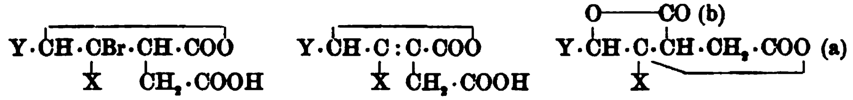
Die stereoisomeren Methylphenylita- und -isoitakons. liefern zwei verschiedene stereoisomere (cis- und trans-) β-Bromparakonss., die aber in dieselbe γ-Methyl-γ-phenylakons. übergehen.

Die Akonss. addieren leicht Wasserstoff und Brom, werden durch $KMnO_4$ sofort oxydiert und zeichnen sich durch grofse Beständigkeit ihres Laktonringes aus, der Neigung besitzt, sich aus den Alkalisalzen der Oxydicarbonss. durch Abspaltung von Alkali zurückzubilden. Die von Fittig für gesättigte Laktonss. aufgestellte Regel, wonach aromatische Parakonss. leichter als aliphatische das β-COOH abspalten, scheint auch in gewissem Sinne bei ungesättigten Laktonss. zuzutreffen, und zwar scheint die Neigung zur B. neutraler Laktone mit der Anzahl der C_6H_5-Gruppen zu wachsen; so giebt die γ_2-Diphenylakonsäure unter CO_2-Verlust γ_2-Diphenylkrotonlakton.

Die γ-Alkylenbrenzweinss., $Y{\cdot}CH{:}CX{\cdot}CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2{\cdot}COOH}{COOH}$. Die γ-Alkylen-

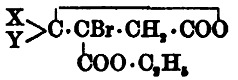
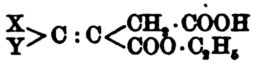
brenzweinss. sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wl., zersetzen sich sehr langsam bei ihrer Schmelztemperatur 140—155° oder wenige Grade höher und werden im Gegensatze zu den Itakonss. durch Acetylchlorid in der Kälte nicht anhydrisiert; ihre Dissociationskonstante ist etwas kleiner als die der isomeren Itakonss. Selbst durch grofsen Überschufs von NaHg sind sie nicht zu gesättigten Dicarbonss. reduzierbar und ihre Diäthylester reagieren nicht mit Natriummalonsäureester. Durch $KMnO_4$ werden die SS. noch leichter oxydiert als die Itakonss., Spaltungsprodd. sind ein Aldehyd oder dessen Zerfallprodd. u. eine Ketons.; dies Ergebnis spricht durchaus dafür, dafs die Alkylenbrenzweinss. γ-δ ungesättigt sind. Brom wird in Chlf.-Lsg. sehr leicht aufgenommen, die entstehenden Bromlaktonss. I. sind verschieden von den aus den isomeren Itakonss. entstehenden Bromparakonss. und liefern bei nochmaliger HBr-Abspaltung in den meisten Fällen neben einer Br-freien unge-

I II. III.



sättigten Laktons. II. ein Br-freies Dilakton III., dessen einer Ring (a) weniger beständig ist, als der andere.

Die Estersäuren. a. Die Itakonestersäuren. Die bei der Kondensation gebildeten Esterss. entsprechen, da sie bei der Br-Addition unter HBr-Verlust β-Bromparakonsäureester IV. liefern, der Formel V. Die Bromlaktonsäureester spalten beim Kochen mit W. nur sehr schwer HBr ab, beim Kochen mit Alkalien bilden sich dieselben Akonss., die aus den β-Bromparakonss. entstehen.

IV.  V. 

b. Die Estersäuren der γ-Alkylenbrenzweinsäuren. Eine Entscheidung, an welches der beiden Carboxyle das Alkyl gebunden ist, läfst sich erst nach genauer Unters. der Bromierungsprodd. der Esterss. fällen.

Vf. weist schliefslich darauf hin, dafs die eine CH_2-Gruppe enthaltenden Ketone: Methyläthylketon, Propiophenon, Desoxybenzoïn u. Dibenzylketon fast nur Alkylenbrenzweinss. liefern, während die kein CH_2 besitzenden Ketone vorzugsweise Itakonsäuren erzeugen, und glaubt dies darauf zurückführen zu müssen, dafs die erstgenannten Ketone bei Gegenwart von Na-Äthylat vorzugsweise in ihrer Enolform reagieren.

I. Die Kondensation des Benzophenons mit Bernsteinsäureester (von **Hans Stobbe**). γ_2-*Diphenylitakonestersäure* (Liebig's Ann. **282**. 281. 318; C. **95**. I. 211. 212) (Formel V.). Zur Synthese ist je ein Mol. Keton und Ester auf 1 oder 2 Mol. Na-Äthylat erforderlich; Lösungsmittel und Temperatur beeinflussen wesentlich das Gelingen der Rk. u. die Ausbeute. Die nach mehrfach abgeändertem Verfahren dargestellte S. schm. bei 124,5—125,5°. — Na-Salz, $C_{19}H_{17}O_4Na$; feine harte Nadeln, seideglänzende Prismen oder Spiefse (aus wasserhaltigem Ä.). — Ca-Salz, $(C_{19}H_{17}O_4)_2Ca$. Glänzende Schuppen, ll. in W.

γ_2-*Diphenyl-β-bromparakonsäureester* (Formel IV.). B. durch Einw. von 2 At. Br auf 1 Mol. Esters. bei Ggw. von W. und unter mäfsigem Erwärmen; flächenreiche glänzende Prismen (aus niedrig sd. PAe.), F. 95,5—96,5°, ll. in A., Ä., Aceton, Chlf., Bzl., CS_2, wl. in PAe. Wird beim Kochen mit W. nicht in den Akonsäureester, beim Kochen mit 3°/₀iger NaOH oder Sodalsg. in *Diphenylakonsäure* übergeführt.

γ_2-Diphenylitakonsäure, $(C_6H_5)_2C:C(COOH)CH_2 \cdot COOH$. Ist die einzige beim Verseifen der Kondensationsprodd. aus Benzophenon und Bernsteinsäureester entstehende Dicarbons. Nadeln (rhomb.), Prismen oder perlmutterglänzende Schüppchen (aus W.), Nadeln (aus Bzl., mit $^1/_2$ Mol. C_6H_6), monokline Krystalle (aus Ä., mit 1 Mol. $C_4H_{10}O$), F. 168—169° (starke Zers.; vorher erweichend), kaum flüchtig mit Wasserdampf. Wird beim Kochen mit 10%iger NaOH nicht verändert. — Na-Salz, $C_{17}H_{12}O_4Na_2 + 2H_2O$. Kleine Körner (aus W.), zwl. in W., fällbar durch A. — Ca-Salz, $C_{17}H_{12}O_4Ca$, swl. in h. W. — Ba-Salz, $C_{17}H_{12}O_4Ba$; Schuppen, swl. in W. — Silbersalz, $C_{17}H_{12}O_4Ag_2$; lichtbeständig. — Diäthylester, $C_{15}H_{12}(COOC_2H_5)_2$, Prismen (aus PAe.), triklin (Walker), F. 44—45°, ll. in A., Ä., CS_2, Chlf., Aceton, wl. in PAe. — *γ_2-Diphenylitakonsäureanhydrid* (mit **Paul Kohlmann**). B. aus Diphenylitakons. durch Einw. von Acetylchlorid in der Kälte; gelbe, resp. farblose Prismen (aus CS_2 oder Ä. und hochsd. PAe.), F. 151—152°, ll. in Ä. und Aceton, wenig l. in Bzl.

γ_2-Diphenylbrenzweinsäure (mit **Paul Kohlmann**), $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$. B. aus dem Na-Salz der Diphenylitakons. u. überschüss. NaHg (4%) unter Einleiten von CO_2, weniger gut auch bei Zusatz von H_2SO_4; faserige Krystalle (aus W., mit 1 Mol. H_2O), F. wasserfrei 180—184°, ll. in A. u. Aceton, wl. in Bzl., Chlf. u. absol. Ä. — Ca-Salz, $C_{17}H_{14}O_4Ca + 2H_2O$; Krystallpulver, swl. in W. — Ba-Salz, $C_{17}H_{14}O_4Ba + H_2O$; flockige Krystalle. — Ag-Salz, $C_{17}H_{14}O_4Ag_2$; flockiger, ziemlich lichtbeständiger Nd., wl. in w. W.

Oxydation der γ_2-Diphenylitakonsäure. 2%ige $KMnO_4$-Lsg. läfst in schwach alkal. (Na_2CO_3)-Lsg. einen Teil der S. unverändert, als Oxydationsprodukt tritt Benzophenon neben geringen Mengen Benzoës., Essig- u. Oxals. auf.

γ_2-Diphenyl-β-bromparakonsäure, $(C_6H_5)_2\overline{C \cdot CBr(COOH) \cdot CH_2 \cdot COO}$ (von **Max Nötzel**). Entsteht neben geringen Mengen einer S. $C_{16}H_{12}O_2Br$ (?), F. 141° (Zers. bei 151°) bei Einw. von 2 At. Br auf 1 Mol. Diphenylitakons. bei Gg. von W. Prismatische Krystalle (aus Bzl.), F. 171—172° (Zers.), ll. in A., Ä., Chlf., PAe., wl. in CS_2.

γ_2-Diphenylakons. (*γ_2-Diphenylkrotonlaktoncarbons.*, $(C_6H_5)_2.\overline{C.C(COOH):CH.COO}$ (mit **Max Nötzel**). Bildet sich neben mehr oder weniger *Diphenylkrotonlakton* beim Erwärmen der β-Bromparakons. mit der 300-fachen Menge W. oder 30-fachen Menge 3%iger NaOH; farblose, nadelförmige Krystalle (aus W., mit 1 Mol. H_2O, das schon bei 95° entweicht), F. wasserhaltig 100—101°, wasserfrei 138—139°, ll. in Ä., A., Aceton, Chlf., wl. in k. Bzl. u. CS_2, swl. in k. W. u. PAe. Addiert sehr leicht Brom und entfärbt sofort $KMnO_4$-Lsg. Ist mit $^1/_{10}$n.-Alkali scharf titrierbar; beim Kochen mit überschüssiger KOH bildet sich das K-Salz der Oxydicarbons., dessen neutrale Lsg. unter Abspaltung von Alkali allmählich wieder in solche des K-Salzes der Laktons. übergeht. — Ca-Salz, $(C_{17}H_{11}O_4)_2Ca$; Nadeln oder Schuppen (aus W.), fast gleich l. in k. u. w. W. — Ba-Salz, $(C_{17}H_{11}O_4)_2Ba + 2^1/_2H_2O$; sll. in W. — Ag-Salz, $C_{17}H_{11}O_4Ag$, glänzende Schuppen (aus W.), ziemlich lichtbeständig.

γ_2-Diphenylkrotonlakton, $(C_6H_5)_2 \cdot \overline{C \cdot CH:CH \cdot COO}$. Entsteht aus γ_2-Diphenylakons. unter CO_2-Verlust und neben dieser beim Behandeln von Diphenyl-β-bromparakons. durch Erhitzen mit viel W. oder 3%iger NaOH. Grofse, prismatische Krystalle (aus Chlf., PAe. oder Ä.), feine Nädelchen (aus W.), F. 130—131°. Die durch Kochen mit $^1/_{10}$n.-KOH erhaltene neutrale Lsg. spaltet allmählich Alkali ab und liefert das Lakton zurück; neben dem K-Salz der Oxys. bildet sich dabei das K-Salz einer isomeren S., F. 185° (Zers.). — Vf. beabsichtigt, diese Rk. eingehender zu untersuchen.

II. Kondensation des Acetophenons mit Bernsteinsäureester (von **Hans Stobbe**). Die nach etwas abgeändertem Verf. neben *Methylphenylcarbinol* gewonnenen öligen Esterss. werden mit grofsem Überschusse von $Ba(OH)_2$ verseift und die Ba-Salze mit HCl' zerlegt. Das zunächst aus sd. Bzl. umkrystallisierte rohe Säuregemisch kann durch Anwendung von Acetylchlorid getrennt werden, die stereoisomeren Methylphenylitakonss. werden anhydrisiert, während die Methylenphenylbrenzweins. unverändert bleibt.

γ-Methyl-γ-phenylitakonsäure, $\frac{C_6H_5}{CH_3}>C:C<\frac{CH_2\cdot COOH}{COOH}$. B. aus ihrem Anhydrid und kochendem W.; krystallisiert aus W. in schilfähnlichen, bei Berührung in lanzettförmige Spiefse zerfallenden Blättchen, aus Chlf. in Platten, monoklin (**Reinisch**), F. 171° (starke Zers., vorher Erweichen), swl. in k. W. und Bzl. K = 0,0201 (**Foote**). Beim Kochen mit 10%iger NaOH bildet sich ein niedriger schm. Säuregemisch. — Ca-Salz, $C_{12}H_{10}O_4Ca$, mkr. flache Nädelchen, monoklin, swl. in W. — Ba-Salz, $C_{12}H_{10}O_4Ba$, rhombische Krystalle, in W. schwerer l. als das Salz der Isoitakons. — *γ-Methyl-γ-phenylitakonsäureanhydrid.* B. aus der Itakons. durch Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur; Nadeln oder Tafeln (aus Acetylchlorid oder CS_2), rhombisch (**Reinisch**), F. 114°, ll. in Ä., Aceton, Bzl. und Chlf. Wird durch W. bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schnell beim Kochen in die S. zurückverwandelt.

Oxydation der γ-Methyl-γ-phenylitakonsäure. 2%ige $KMnO_4$-Lsg. liefert bei 0° mit schwach alkal. (Na_2CO_3) Na-Salzlsg. neben etwas unveränderter S. hauptsächlich Acetophenon, sowie als mit Wasserdampf flüchtige Spaltungsprodd. des Bernsteinsäurerestes der Methylphenylitakons. Ameisens., Essigs. und Brenztraubens., als nicht flüchtige Oxals. und Malons. — *Acetophenonsemicarbazon.* Farblose, perlmutterglänzende Blättchen (aus 95%igem A.), F. 195—198°.

γ-Methyl-γ-phenylbrenzweinsäure, $\frac{C_6H_5}{CH_3}>CH.CH<\frac{CH_2\cdot COOH}{COOH}$. B. aus Methylphenylitakonsäure und überschüssigem NaHg (4%) unter Zusatz von H_2SO_4. Feine biegsame Nädelchen (aus h. W.), sternförmig gruppierte Prismen (aus Bzl.), F. 144 bis 146,5°, swl. in k. Bzl., leichter l. in Ä. u. A. — Ca-Salz, $C_{12}H_{12}O_4Ca$, sowie das Ba-Salz sind gelatinöse Ndd. — Ag-Salz, weifser, ziemlich lichtbeständiger Nd. —

cis-γ-Methyl-γ-phenyl-β-bromparakonsäure, $\frac{C_6H_5}{CH_3}>C\cdot CBr(COOH)\cdot CH_2\cdot COO$ (Liebig's Ann. **282**. 297; C. **95**. I. 212). Undurchsichtige Warzen (aus Chlf.) oder flache Nädelchen (aus Bzl.), rhombisch, F. 161° (Zers.). Geht wie die *trans-γ-Methyl-γ-phenyl-β-bromparakonsäure*, aber leichter als diese, langsam durch k.W., schneller durch siedendes Wasser oder 3%ige NaOH in *γ-Methyl-γ-phenylakonsäure*, $\frac{C_6H_5}{CH_3}>C\cdot C(COOH):CH\cdot COO$ (Liebig's Ann. **282**. 294; C. **95**. I. 212) über; lange (rhombische) Nädelchen (aus h. W.), F. 178—179°. Addiert Brom leichter in wss., als in Chloroformlsg. und spaltet beim Kochen mit W. kein CO_2 ab. Beim Kochen mit Alkalien bilden sich Salze einer Oxydicarbons., die unter freiwilliger Abspaltung von Alkali wieder in Salze der einbasischen Laktonsäure übergehen. — Ba-Salz, $(C_{12}H_9O_4)_2Ba$; zu Drusen vereinigte Nadeln (aus A.), sll. in W.

γ-Methyl-γ-phenylisoitakonsäure, $\frac{CH_3}{C_6H_5}>C:C<\frac{CH_2\cdot COOH}{COOH}$. Durch Kochen des Anhydrids mit W. dargestellt; Nädelchen (aus h. W.), triklin, oder lange Nadeln (aus Ä.), F. 183—185° (Zers.); l. sich in fast der gleichen Menge W. und der neunfachen Menge absol. Ä. wie die stereoisomere S., fast unl. in Bzl., swl. in k. Chlf. K = 0,0227 (**Foote**). Ihre Erdalkalisalze sind in W. leichter l. als die der isomeren S. — Ca-Salz, $C_{12}H_{10}O_4Ca + 2H_2O$; rhombische Nädelchen. — Ba-Salz, $C_{12}H_{10}O_4Ba$,

verfilzte Nadeln. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ liefert sie dieselben Spaltungsprodd. wie die Itakons. — Diäthylester, $C_{10}H_{10}(COOC_2H_5)_2$. Im Eis-NaCl-Gemisch nicht erstarrendes Öl, Kp. 305—307°; reagiert nicht mit Natriummalonsäureester.

γ-Methyl-γ-phenylisoitakonsäureanhydrid. Durch Lösen der Dicarbons. in der dreifachen Menge kalten Acetylchlorids; monokline Krystalle (aus Acetylchlorid), flache, rhombische (?) Täfelchen (aus CS_2), rhombische Täfelchen (aus Chlf.), F. 138°, in Acetylchlorid, Ä. u. CS_2 schwerer l. als das Itakonsäureanhydrid. Ist ziemlich beständig gegen k. W.

trans-γ-Methyl-γ-phenyl-β-bromparakonsäure, $\frac{CH_3}{C_6H_5}{>}\overline{C\cdot CBr(COOH)\cdot CH_2\cdot COO}\cdot$

Bildet sich aus der Isoitakons. und Brom bei Ggw. von W.; große durchsichtige Prismen (aus Bzl.), glänzende, rhomboëdrische Krystalle (aus Chloroform, mit 1 Mol. $CHCl_3$), F. 129°, Zers. bei 147°; ll. in Ä. u. A., wl. in PAe.

γ-Methyl-γ-phenylisoitakonestersäure, $\frac{CH_3}{C_6H_5}{>}C:C{<}\frac{CH_2\cdot COOH}{COO\cdot C_2H_5}$ (mit **Georg Heun**). Kann aus den Reaktionsprodd., welche sich aus je 1 Mol. Acetophenon und Bernsteinsäureester mit 2 Mol. alkoholfreien Na-Äthylats in äth. Lsg. bei 8-tägigem Stehen im Eis-NaCl-Gemisch bilden, isoliert werden. Dünne Blättchen, Nadeln oder Platten (aus Ä.), F. 110—112°, ll. in A. u. Ä., fast unl. in k. W., schm. beim Erwärmen unter W. zu einem farblosen Öl, nicht flüchtig mit Wasserdampf. — Ca-Salz, $(C_{14}H_{15}O_4)_2Ca + H_2O$; zu Büscheln vereinigte Nadeln, ll. in W. wie das Ba-Salz. — Ag-Salz, $C_{14}H_{15}O_4Ag$. Vierseitige, schiefwinklige Prismen (aus W.), lichtempfindlich.

trans-γ-Methyl-γ-phenyl-β-bromparakonsäureäthylester:

$$\frac{CH_3}{C_6H_5}{>}\overline{C\cdot CBr(COOC_2H_5)\cdot CH_2\cdot COO}\cdot$$

Bildet sich aus 1 Mol. Esters. und 2 At. Br bei gewöhnlicher Temperatur und Ggw. von W.; harte, rhomboëdrische Krystalle (aus PAe.), F. 103—104°, beim Erwärmen ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Wird von k. W. nicht, von sd. W. nur wenig angegriffen; verd. NaOH spaltet HBr ab und verseift zur Methylphenylakons., F. 179°.

γ-Methylen-γ-phenylbrenzweinsäure, $\frac{C_6H_5}{CH_2}{>}C\cdot CH{<}\frac{CH_2\cdot COOH}{COOH}$. Früher (Liebig's Ann. **282**. 301; C. **95**. I. 211) als Methylphenylatikons. beschrieben. Feine Nädelchen, rhombisch (aus W.), große Säulen, monoklin (aus Ä.) oder haarfeine Prismen (aus Bzl.), F. 152—154°; in W. schwerer l. als die beiden isomeren Itakonss., swl. in k. Bzl., neigt sehr zur B. übersättigter Lsgg. $K = 0{,}0195$ (**Smith**). Wird durch Acetylchlorid nicht anhydrisiert; beim Kochen mit 10%iger NaOH liefert sie ein niedriger schm. Säuregemisch. — Ca-Salz, $C_{12}H_{10}O_4Ca$, Schüppchen (aus h. W.), schwerer l. in h. als in k. W. — Ba-Salz, $C_{12}H_{10}O_4Ba$, schillernde Krystallblättchen, sll. in W. — Beim Oxydieren mit kalter 2%ig. $KMnO_4$-Lsg. tritt kein Acetophenon auf, das einzige Oxydationsprod. ist, neben etwas Oxalsäure, *β-Benzoylpropionsäure*, $C_{10}H_{10}O_3$, Nadeln aus W., F. 115—116°. — Selbst bei mehrfach abgeänderten Verss. gelang es nicht, die Methylenphenylbrenzweins. zur Methylphenylbrenzweinsäure zu reduzieren.

β-Phenyl-β-brombutyrolaktonessigsäure, $\overline{CH_2\cdot CBr(C_6H_5)\cdot CH(COO})\cdot CH_2\cdot COOH$. Bildet sich unter HBr-Abspaltung bei Einw. von 2 At. Br auf 1 Mol. Methylenphenylbrenzweins. in Chloroformlsg. Schiefwinklige kurze Prismen (aus Bzl., Chlf., oder Ä. + PAe.), F. 177° (schwache Zers. und Bräunung), bisweilen schon bei etwa 100° sinternd. Wird unter HBr-Abspaltung durch kaltes Wasser allmählich, schnell durch siedendes Wasser in das *Lakton der β-Phenyl-β-oxybutyrolaktonessigsäure*,

$CH_2 \cdot C(C_6H_5) \cdot CH(COO) \cdot CH_2 \cdot COO$, übergeführt, lange, flache Nadeln, rhombisch (aus W.), wollige Nädelchen (aus Bzl.), F. 144°. ll. in Chlf., wl. in A. und Ä. Aus dem Verhalten des Dilaktons gegen verd. Sodalsg., Barytw. und verd. KOH in der Kälte u. Wärme ergiebt sich, dafs der eine der beiden Laktonringe leichter gesprengt wird als der andere; bei Ggw. von Chlorionen (Zusatz von HCl) ist das Dilakton wie eine einbasische S. titrierbar.

III. Kondensation des Desoxybenzoïns mit Bernsteinsäureester (von **Karl Russwurm**) *γ-Benzyliden-γ-phenylbrenzweinsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Entsteht als alleiniges Kondensationsprod. in bester Ausbeute durch Einw. in Ä. suspendierten, alkoholfreien Na-Äthylates auf eine erwärmte Lsg. von Desoxybenzoïn in Bernsteinsäureester. Flache Nadeln (aus Bzl., mit 1 Mol. C_6H_6), F. benzolhaltig 110°; kleine Blättchen (aus verd. wss. Lsg., mit 2 Mol. H_2O), F. wasserhaltig 151—152°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. $K = 0{,}0120$ (**Foote**). Wird durch Acetylchlorid nicht anhydrisiert. — Ba-Salz, $C_{18}H_{14}O_4Ba + 3\,H_2O$, mkr. Warzen, gleich wl. in h. u. k. W. — Ca-Salz, $C_{18}H_{14}O_4Ca$, weifse, in W. wl. Schüppchen. — Ag-Salz, $C_{18}H_{14}O_4Ag_2$, ziemlich lichtbeständiger, weifser Nd. — Diäthylester, $C_{16}H_{14}(COOC_2H_5)_2$, warzenförmige Krystallaggregate (aus PAe., Kp. 30°), F. 39 bis 41°, bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtig, vereinigt sich nicht mit Natriummalonsäureester.

2°/₀ige $KMnO_4$-Lsg. oxydiert bei 0° die Benzylidenphenylbrenzweins. hauptsächlich zu Benzaldehyd und *β-Benzoylpropionsäure*, daneben entstehen geringe Mengen einer bei 203—204° schm. *Säure*, $C_{18}H_{14}O_5[C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) \cdot CH(COOH)CH_2 \cdot COO?]$.

β-γ-Diphenyl-β-brombutyrolaktonessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CH(COO) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Entsteht unter HBr-Entw. neben einer Laktons. $C_{18}H_{14}O_4$ (F. 95°), sowie einer Säure $C_{18}H_{16}O_5$, F. 169—171,5° (s. später) durch Einw. von etwas mehr als 2 At. Br auf 1 Mol. Benzylidenbrenzweins. in Chloroformlsg. (bei Ggw. von W. entstehen vorwiegend Br-freie Prodd.). Weifse, glänzende Blättchen (aus Chlf.), F. je nach Erhitzen 141—143° oder 144—145° (Zers.), ll. in A., Ä., Aceton, wl. in Bzl. u. Chlf., swl. in CS_2, unl. in PAe. Wird durch W. von mittlerer Temperatur nicht verändert; w. W., k. Sodalsg. und auch Erhitzen der S. auf ihren F. liefern ein Gemenge des Dilaktons der Diphenyl-β-oxybutyrolaktonessigs. und der stabilen Diphenylkrotonlaktonessigs.

Dilakton der β-γ-Diphenyl-β-oxybutyrolaktonessigsäure:

$$C_6H_5 \cdot CH \cdot C(C_6H_5) \cdot CH(COO) \cdot CH_2 \cdot COO \text{ (a)}.$$

Feine, lange Nadeln (aus verd. A. oder Bzl. + PAe.), erweicht bei 185°, F. 189 bis 191°, zll. in Bzl., A., Chlf., wl. in W., Ä. u. CS_2, unl. in PAe. Beim Kochen mit W., sowie durch $^1/_{10}$N.-KOH wird nur der Laktonring (a), durch überschüssige sd. $^1/_{10}$N.-KOH werden dagegen beide Ringe gesprengt.

Stabile β-γ-Diphenylkrotonlaktonessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH \cdot C(C_6H_5) : C(COO) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Entsteht aus dem Dilakton durch Kochen mit W. Kleine Nadeln (aus A. + W. mit $1^1/_2$ Mol. H_2O), F. wasserfrei und wasserhaltig je nach Erhitzen 210° bis 213° oder 212—214° (Gasentw., bei 195° Rotfärbung), ll. in A. u. Ä., wl. in h. Bzl. u. W., fast unl. in PAe. Die in W. ll. Erdalkalisalze entstehen beim Kochen des Dilaktons mit W. bei Ggw. von Erdalkalicarbonat. — Ca-Salz, $(C_{18}H_{13}O_4)_2Ca$, amorphe M. — Ba-Salz, $(C_{18}H_{13}O_4)_2Ba$, kleine gelbe Nadeln. — Ag-Salz, $C_{18}H_{13}O_4Ag$, weifses, in k. W. zll. Pulver.

Labile Laktonsäure, $C_{18}H_{14}O_4$. Ist in der Chloroformmutterlauge der Diphenyl-*β*-brombutyrolaktonessigs. enthalten und ist von der sie begleitenden S. $C_{18}H_{16}O_5$, F. 169—171,5°, durch Behandeln mit k. Chlf. zu trennen. Sternförmig gruppierte Nadeln (aus Bzl., mit 1—1½ Mol. C_6H_6), F. 95° (schwache Zers., vorher erweichend), ll. in A., Ä., Chlf., wl. in w. CS_2. Liefert beim Kochen mit W. oder Acetanhydrid ein Gemisch der stabilen *β*-*γ*-Diphenylkrotonlaktonessigs. u. des Dilaktons (vgl. die Benzylphenylkrotonlaktone Thiele's, Liebig's Ann. **306**. 188; C. **99**. II. 48). — *Säure* $C_{18}H_{16}O_5$ (*β*-*γ*-Diphenyl-*β*-oxybutyrolaktonessigs.?). Krystalle (aus Bzl., mit ½ Mol. C_6H_6), F. 169—171,5°, ll. in Ä. und h. W., swl. in h. Bzl., fast unl. in CS_2 u. Chlf.; ist indifferent gegen Semicarbazid und geht durch H_2O-Verlust wahrscheinlich in *β*-*γ*-Diphenylkrotonlaktonessigs. über.

IV. Kondensation des Dibenzylketons mit Bernsteinsäureester (von **Karl Russwurm** und **Julius Schulz**). Durch Kondensation je eines Moleküls Dibenzylketon und Bernsteinsäureester mit 2 Mol. Na-Äthylat entsteht die Esters., mit 4 Mol. Na-Äthylat die Dicarbons. Die Rk. verläuft am günstigsten, wenn das anfangs stark gekühlte Gemisch mehrere Wochen bei mittlerer Temp. stehen bleibt.

Monoäthylester der γ-Benzyliden-γ-benzylbrenzweinsäure (Formel noch unbestimmt, s. theoretischen Teil). Lanzettförmige Krystalle (aus A. + W.), F. 127,5—129°, l. in Ä., A., Bzl., CS_2 und Chlf., swl. in h., unl. in k. W. Addiert langsam 2 At. Br in Chlf.-Lsg. — Ba-Salz, $(C_{21}H_{21}O_4)_2Ba$, rosettenartig verwachsene Nädelchen.

γ-Benzyliden-γ-benzylbrenzweinsäure, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot CH_2}{C_6H_5\cdot CH}\!>\!C\cdot CH\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot COOH}{COOH}$. (Vorl. Mittlg. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3193; C. **96**. I. 440.) Ist neben der Esters. das einzige aus Dibenzylketon und Bernsteinsäureester entstehende Kondensationsprod. Schillernde Blättchen und Nadeln (aus h. W.), F. 146—147° (klar bei 150°), l. in A., Ä., h. Chlf. u. Bzl., nicht flüchtig mit Wasserdampf. Ist mittels NaHg nicht zu reduzieren. — Na-Salz, $C_{19}H_{16}O_4Na_2$, sternförmig gruppierte Lamellen (aus h. A.). — Ca-Salz, $C_{19}H_{16}O_4Ca$, kleine Kryställchen. — Ba-Salz, $C_{19}H_{16}O_4Ba$. — Ag-Salz, $C_{19}H_{16}O_4Ag_2$, weiße, lichtbeständige Flocken.

Bei der Oxydation mit 4%ig. $KMnO_4$-Lsg. in schwach alkal. (Na_2CO_3)-Lsg. bei 0° bleibt ein Teil der S. unverändert; als Oxydationsprodd. treten Benzaldehyd und *δ-Phenyllävulinsäure* (Semicarbazon, Nadeln aus A., F. 182—183°, Zers.) auf.

γ-Phenyl-β-benzyl-β-brombutyrolaktonessigsäure:

$$C_6H_5\cdot\overline{CH\cdot CBr(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO}O)\cdot CH_2\cdot COOH.$$

Entsteht rein in geringer Ausbeute bei Einw. von Brom (2 At.) auf Benzylidenbenzylbrenzweins. in Chloroformlsg. Rosettenartig verwachsene Spieße (aus h. Bzl.), F. 157—159° (Gasentw.). Die gleichzeitig gebildeten öligen Br-haltigen Prodd. gehen bei Digestion mit W. in ein durch Soda trennbares Gemisch aus Phenylbenzylkrotonlaktonessigs. und dem Lakton der Phenylbenzyloxybutyrolaktonessigs. über.

γ-Phenyl-β-benzylkrotonlaktonessigsäure, $C_6H_5\cdot\overline{CH\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5):C(CO}O)\cdot CH_2\cdot$ COOH. Nadeln (aus h. Bzl. + PAe.), F. 115—117°, ll. in Ä., Chlf. u. Bzl., wl. in W. u. CS_2. — Ca-Salz, $(C_{19}H_{15}O_4)_2Ca$, amorphe M. — Ag-Salz, $C_{19}H_{15}O_4Ag$, flockiger, ziemlich lichtbeständiger Nd., zll. in k. W.

Lakton der γ-Phenyl-β-benzyl-β-oxybutyrolaktonessigsäure:

$$C_6H_5\cdot\overline{CH\cdot \underline{C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO}O)\cdot CH_2\cdot CO}O.$$

Feine Nadeln (aus Ä.), F. 202—203°, l. in Barytw. mit gelber Farbe, beim Erhitzen scheidet sich ein grobkörniges unl. Ba-Salz ab. (Liebig's Ann. **308**. 67—183. 1/8. [12/6.] Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) Helle.

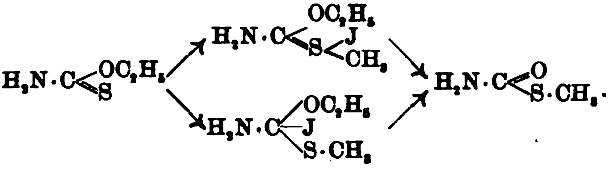
R. S. Morrell u. **J. M. Crofts**, *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kohlehydrate in Gegenwart von Eisensalzen.* (J. Chem. Soc. London **75**. 786—92. — C. **99**. I. 1160. Cambridge. Gonville and Caius College.) Posner.

Wyndham R. Dunstan und **Ernest Goulding**, *Die Reaktion von Alkyljodiden mit Hydroxylamin.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **99**. I. 875.) Das *Trimethyloxamin* liefert folgende Salze: Bei der Rk. entsteht das Jodhydrat, $N(CH_3)_3OHJ$, F. 127° unter Zers. Es liefert mit Silbersulfat das Sulfat. Krystalle, sll. in W. und A., F. 155—156° unter Zers. Dieses mit Bariumchlorid: Chlorhydrat. Prismatische Krystalle, F. 205—210° unter Zers., ll. in W. Chloroplatinat, $[N(CH_3)_3O]_2 \cdot H_2PtCl_6$. Rhomboeder, sll. in W., weniger in A., F. 228—229° unter Zers. Chloroaurat, $(CH_3)_3NO \cdot HAuCl_4$. Gelbe Oktaeder, ll. in h. W., F. gegen 200°. Die freie Base entsteht aus dem Sulfat mit Barytwasser. Es bildet sich das *Dihydrat*, $(CH_3)_3 \cdot NO \cdot 2H_2O$. Nadeln, F. 96°. Bei 110° entweicht das W., bei 180° tritt Zers. ein. Mit Quecksilberchlorid bildet sich das *Additionsprodukt*, $(CH_3)_3NO \cdot HgCl_2$, mit Kupfersulfat ein blauer Nd. *Diäthylhydroxylamin*, $D^{15}{}_{15}$. der freien Base 0,8771.

Triäthyloxamin. Salze: Chloroplatinat, $[(C_2H_5)_3NO]_2H_2PtCl_6$. Nadeln, l. in A. und W. Chloroaurat, $(C_2H_5)_3NOH \cdot AuCl_4$. Öl. Sulfat. Rosettenförmige Krystalle. Pikrat. Nadeln, F. 164°.

Dipropylhydroxylamin wird mit Natriumcarbonat in Freiheit gesetzt. Es liefert in äther. Lsg. das Oxalat, $(C_3H_7)_2NOHH_2C_2O_4$. Rosetten, F. 139°, ll. in W. und h. A. Kp. der Base 153—156°. *Diisopropylhydroxylamin* wird ebenso gewonnen. Fl. Kp. 137—142° unter geringer Zers. Es giebt Ndd. mit Cu-, Ag- und Hg-Salzen, aber keine krystallisierenden Salze. (J. Chem. Soc. London **75**. 792—807. August. London. Scientific Department. Imperial Institute.) Posner.

H. L. Wheeler und **Bayard Barnes**, *Über die Umlagerung der Thioncarbaminsäureester.* Durch Einw. von Halogenalkylen lassen sich die Thioncarbaminsäureester leicht in die isomeren Thiolverbb. umlagern; die Rk. dürfte z. B. wie folgt verlaufen:



Bei der Verwendung von Äthylenbromid reagieren beide Halogenatome gleichzeitig unter Erzeugung von Thiolcarbaminsäureäthylenestern, wie $H_2N \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$; nebenher entsteht jedoch auch etwas Alkylthiolcarbamat, welches sich infolge der Teilnahme des abgespaltenen Alkylbromids an der Rk. bildet. Hiernach wäre das von G. Pinkus (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1077; C. **93**. II. 47) aus Xanthogenamid und Trimethylenchlorobromid erhaltene Prod. der empirischen Zus. $C_4H_8NOS\frac{(Br + Cl)}{2}$ als ein Gemisch gleicher Teile ω-Chlor- und ω-Brompropylthiolcarbamat anzusehen. — Bisher wurde weder die freie Thioncarbaminsäure, $H_2N \cdot CS \cdot OH$, noch die Thiolcarbaminsäure $H_2N \cdot CO \cdot SH$, erhalten, nur einige Salze der letzteren sind bekannt. Zu diesen dürfte jedoch das von Fleischer aus Kohlenoxysulfid und NH_3 gewonnene und $H_2N \cdot CO \cdot SNH_4$ formulierte nicht gehören, da es leicht entschwefelt wird, was auf die Konstitution $H_2N \cdot CS \cdot ONH_4$ hindeutet. Mit dieser von Claus vertretenen Anschauung würde nach dem Obigen in Einklang stehen, daß bei der Einw. von Bromäthyl auf das Salz Bromammonium und Äthylthiolcarbamat, $H_2N \cdot CO \cdot SC_2H_5$, sich bilden. — Verss. der Vff., Ester der Sulfinsä.,

R·SO·OR, in Sulfone, R_2SO_2, und Alkylsulfite, R·O·SO·OR, in Ester der Alkylschwefelss., R·SO_2·OR, mittels Jodmethyl umzulagern, verliefen bisher resultatlos; wahrscheinlich spielt bei diesen Additionsrkk. die mehr oder weniger grofse Basizität des Mol. eine wichtige Rolle.

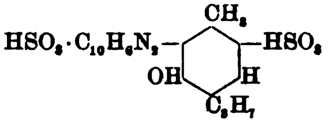
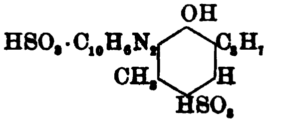
Experimenteller Teil. Die benötigten Thioncarbaminsäureester stellten die Vff. durch Einw. von NH_3 auf Dithiokohlensäureester her, welch letztere sie aus den Kaliumsalzen von Xanthogenss. u. Bromäthyl gewannen. — *Methylthiolcarbamat*, H_2N·CO·SCH_3, bildet sich leicht beim Vermischen von Methyl- oder Äthylthioncarbamat mit Jodmethyl; das von BLANKENHORN (J. pr. Ch. [2] **16**. 375) auf anderem Wege nicht völlig rein erhaltene Prod. scheidet sich aus W. in glänzenden Platten von talkähnlicher Konsistenz ab; F. 107—108°; ll. in A., Ä., weniger in W.; etwas flüchtig mit Wasserdampf; giebt beim Erhitzen mit Anilin Methylmerkaptan, NH_3 und symm. Diphenylharnstoff. — *Äthylthioncarbamat*, H_2N·CS·OC_2H_5 (SALOMON, J. pr. Ch. [2] **8**. 115) wird aus Ä. durch PAe. in dicken quadratischen Tafeln vom F. 40—41° gefällt. — *Äthylthiolcarbamat*, NH_2·CO·SC_2H_5, durch Erwärmen von Äthylthioncarbamat mit Jodäthyl bereitet; silberweifse Platten; F. 107—108°. — *Isopropylthiolcarbamat*, C_4H_9ONS, durch zweitägiges Erhitzen von Isoamylthioncarbamat mit Isopropyljodid hergestellt; rektanguläre Platten aus W.; F. ca. 125°. — Das von den Vff. aus C_4H_9O·CS·SC_2H_5 und alkoh. NH_3 erhaltene *Isobutylthioncarbamat*, C_4H_9O·CS·NH_2, bildete nach dem Umkrystallisieren aus Ä. u. dann aus W. schneeweifse Platten vom F. 51—53°; in verd. alkoh. Lsg. gab es mit Silbernitrat einen weifsen, sich bald schwärzenden Nd., ebenso verhielt sich das Cu-Salz, während das Hg-Salz selbst beim Kochen mit W. die Farbe nicht änderte; Platinchlorid rief eine gelbe, sich beim Erwärmen zers. Fällung hervor; mit Isobutyljodid tritt erst bei 120° völlige Umsetzung zu *Isobutylthiolcarbamat*, $C_5H_{11}ONS$, ein. Äufserst dünne Platten aus W.; F. 102—103°; zll., aufser in k. W.; mit Dampf flüchtig; der weifse Ag-Nd. verändert sich nicht beim Aufbewahren. — Das ölige Isoamylthioncarbamat wird von Isoamyljodid bei 120—130° langsam in *Isoamylthiolcarbamat*, $C_6H_{13}ONS$, umgelagert; grofse, glimmerähnliche Platten aus W.; F. 112—113°. — *Thiolcarbaminsäureäthylenester*, H_2N·CO·S·CH_2·CH_2·S·CO·NH_2, aus Äthylthioncarbamat und Äthylenbromid, krystallinisches, unl. Pulver. (Amer. Chem. J. **22**. 141—51. [Mai.] Sheffield Laboratory. Yale University.) STELZNER.

J. W. Brühl, *Über die ungesättigten und aromatischen Verbindungen.* Auf Reklamation des Vf.'s hat THIELE seine Bemerkung (LIEBIG's Ann. **306**. 128), BRÜHL habe den Sprung bei der Hydrierung des Benzols geleugnet, dahin präzisiert, dafs er nicht den Sprung in den thermischen Eigenschaften, sondern den in der Konstitution gemeint habe. Gegen diese Interpretation erhebt Vf. ebenfalls Einspruch und kommt zu dem Schlusse, dafs zwischen seinen früheren und THIELE's gegenwärtigen Vorstellungen über die Konstitution des Benzols kein wesentlicher Unterschied bestehe. Auf die verschiedene Festigkeit der Doppelbindungen habe er schon früher hingewiesen, ebenso sei er auch dafür eingetreten, z. B. beim C durch Annahme des SACHSE'schen Modelles, und neuerdings auch beim O, die Annahme starrer Valenzeinheiten zu verlassen. (LIEBIG's Ann. **308**. 203—12. 1/8. [19/6.] Heidelberg.) HELLE.

Johannes Thiele, *Zur Konstitution des Benzols.* Zur Reklamation BRÜHL's (s. vorst. Ref.) bemerkt der Vf., dafs der Begriff der Residualaffinität vor BRÜHL schon von ARMSTRONG diskutiert worden sei, und dafs seine Ausführungen (LIEBIG's Ann. **306**. 87 ff.; C. **99**. II. 38) darin gipfelten, die engen Beziehungen benachbarter Doppelbindungen zu zeigen, welche die Eigenschaften der aromatischen Verbb. von denen der ungesättigten Fettkörper abzuleiten gestattet. Vf. bleibt bei der Meinung, dafs BRÜHL den Sprung in der Konstitution nicht anerkannt habe, u. bringt Belege

für seine Ansicht durch Citate aus der BRÜHL'schen Abhandlung bei. (LIEBIG's Ann. **308.** 213—17. 1/8. [19/6.].) HELLE.

James H. Stebbins jr., *Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Thymol-p-sulfonsäure.* Der Vf. berichtet über einige vorläufige Verss. über das Verhalten der Diazoverbb. einiger hochmolekularen Amidosulfonss. gegen Thymol-p-sulfons. Zu einer Lsg. von 10,4 g Natriumnaphthionat werden 6,4 g HCl, D. 1,20, gegeben und dazu eine Lsg. von 2,9 g $NaNO_2$ in 50 ccm W. unter Umrühren. Die Lsg. der Diazonaphthions. wird zu einer gekühlten Lsg. von 8,2 g Thymol-p-sulfons. in 100 ccm W., welches mit 4,3 g NaOH alkal. gemacht war, gegeben. Das tief rotbraun gefärbte Reaktionsprod. wird nach Stehenlassen über Nacht bei Siedehitze mit NaCl gesättigt. Hierbei scheidet sich ein rötlichbrauner Farbstoff ab, während beim Sättigen der karmoisinroten Lsg. mit NaCl oder $BaCl_2$ nur eine geringe Menge eines bräunlichroten Farbstoffes ausfällt. Der erste Nd., welcher noch mit dem Na-Salz der anderen Verb. verunreinigt ist, wird durch B. des Ba-Salzes gereinigt, welches aus einer Lsg. in h. W. in Gestalt orangener, haarfeiner Nadeln krystallisiert. Der Vf. schreibt der *Naphthionsäureazothymol-p-sulfonsäure* eine der nachstehenden Formeln zu:


resp.


Die Natur der anderen Verb. ist nicht aufgeklärt, möglicherweise beruht die Entstehung auf einem Gehalt der Thymol-p-sulfons. an Thymoldisulfons. — Diazo-β-naphthalinsulfons. gab ferner eine rötlichbraun gefärbte Verb. Der Vf. ist an der Weiterführung dieser Unters. verhindert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21.** 741 bis 745. 3/9.) BÖTTGER.

Charles Moureu, *Über einige Derivate des Brenzkatechins.* Die Arbeit ist eine Zusammenstellung der Unterss. des Vf.'s über obigen Gegenstand, über welche Vf. in einer gröfseren Zahl von Einzelabhandlungen im Bull. Soc. Chim. Paris und C. r. d. l'Acad. des sciences berichtet hat. Die Referate über diese einzelnen Arbeiten befinden sich: C. **96.** I. 799. 995; **97.** I. 373; II. 421. 800; **98.** II. 30. 285. 426. 596. 634. 857; **99.** I. 604. 609. 679. 836. 878. In der vorliegenden Mitteilung sind einige Abänderungen der früheren (l. c.) Angaben enthalten: das *Äthanprotokatechunitril* oder *Homopiperonylsäurenitril*, $C_8H_7O_2CN$, hat F. 150° (früher, C. **98.** II. 30, war 105° angegeben worden). — Die durch Reduktion von Nitroäthanbrenzkatechin entstehende Base (**98.** II. 30), das *Amidoäthanbrenzkatechin*, hat Kp_9. 162° u. Kp_{19}. 173°, giebt aufser den l. c. beschriebenen Derivaten beim Acetylieren das *Acetylamidoäthanbrenzkatechin*, $(NH \cdot CO \cdot CH_3)C_6H_3 : O_2C_2H_4$, F. 133,5°. — *Äthenbrenzkatechin* (**99.** I. 836) hat Kp_{18}. 76°. (Ann. Chim. Phys. [7] **18.** 76—139. Septbr.) HESSE.

Arthur William Crossley, *Einige Derivate des Dimethyldihydroresorcins.* Die bei der Kalischmelze der Camphers. entstehende Dihydrocamphers., $C_{10}H_{18}O_4$, ist wahrscheinlich α-α,β-β-Tetramethyladipins. Vf. versucht auf verschiedene Weise, diese S. synthetisch zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde auch die Einw. von Mesityloxyd auf Natriummalonester studiert, bei der, wie schon VORLÄNDER (LIEBIG's Ann. **294.** 253. 300) festgestellt hatte, *Dimethyldihydroresorcylsäureester* entsteht, dessen Verhalten gegen Oxydationsmittel studiert wird. Die gesuchte Säure wurde bisher nicht erhalten. *Dimethyldihydroresorcylsäureäthylester*, $(CH_3)_2 \cdot C{<}{\begin{array}{l}CH(COOC_2H_5) \cdot CO\\ CH_2 \text{———————} CO\end{array}}{>}CH_2$, wurde nach der Vorschrift von VORLÄNDER gewonnen.

Dickes, gelbes Öl, welches sehr langsam erstarrt. Farblose Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 78,5—79°. Bei der Verseifung mit alkoh. Pottasche entsteht, neben einem neutralen, pfefferminzartig riechendem Öl, *Dimethyldihydroresorcin*. Nadeln oder monosymmetrische Prismen aus Aceton, F. 148,5°, swl. in PAe., l. in W., Chlf., Bzl. und Aceton. Ag-Salz, $C_8H_{11}O_2Ag$. Weifser, flockiger Nd. Nadeln aus h. W. *Äthylester*, $(CH_3)_2 \cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}CO}{CH_2 \cdot C(OC_2H_5)}{>}CH$. Aus dem Silbersalz u. Jodäthyl. Nadeln aus PAe., F. 59,5—60°, Kp. 252°. *Bromdimethyldihydroresorcin*, $(CH_3)_2 \cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{—}CO}{CH_2 \cdot COH}{>}CBr + H_2O$, entsteht bei der Bromierung in Chlf.-Lsg im Dunkeln. Weifse Blätter oder Nadeln aus verd. A., F. 173—173,5°, unl. in PAe. u. Chlf., ll. in A. u. Eg. F. der wasserfreien Substanz 143—144°. Löst man es in Eg. auf und sättigt die Lsg. mit Bromwasserstoff, so scheidet sich *Bromdimethyltetrahydroresorcin*, $C_8H_{12}O_2Br$, ab. Durchsichtige, rhombische Platten aus HBr-haltigem Eg., F. 168—169° unter Zers.

Kocht man Dimethyldihydroresorcin mit der zehnfachen Menge Salpetersäure (D. 1,15) und dampft nach $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade ab, so erhält man die schon bekannte *β-β-Dimethylglutarsäure*, deren Anhydrid durch Kochen mit Acetylchlorid isoliert wurde. Dieselbe S. entsteht bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefels. Vorländer hatte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unsymmetrische Dimethylbernsteins. erhalten. (J. Chem. Soc. London **75**. 771—78. August. Chem. Lab. St. Thomas Hospital.) Posner.

Alfred Tingle, *Der Einflufs von Substituenten auf die elektrische Leitfähigkeit von Benzoësäure*. Die Abhandlung enthält Mitteilungen über die Ergebnisse von vorläufigen Verss., welche zur Lsg. des obigen Problems angestellt wurden. Der Vf. hat die molekulare Leitfähigkeit bei den Verdünnungen 64 und 128 der Cs, Rb-, K-, Na- und Li-Salze der p-Jod-, p-Brom- und Benzoës., sowie die der K- u. Na-Salze der o-Jod- und o-Brombenzoës. untersucht und gefunden, dafs die Differenzen der Leitfähigkeiten entsprechender Salze nicht gleich sind, wie es nach dem Gesetz von Kohlrausch bei grofser Verdünnung sein sollte, sondern erhebliche Abweichungen, namentlich bei den Jodbenzoëss., aufweisen. Es wäre wünschenswert, diese Beobachtungen über ein weiteres Konzentrationsgebiet mit reinen Salzen (der Vf. stellte dieselben durch Lösen der Carbonate in den betreffenden SS. und Umkrystallisieren her) fortzusetzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 792—803. 3/9.) Böttger.

William H. Hess, *Unterscheidung des echten Vanilleextrakts von flüssigen Vanillinpräparaten*. Der Vf. giebt an, dafs Vanilleschotter ein dunkelrot bis braun gefärbtes Harz enthalten, durch dessen Verhalten über den Ursprung des Extraktes entschieden werden kann. Wegen der grofsen Löslichkeit in 50% A. sind Extrakte, welche mit starkem A. bereitet sind, reicher an diesem Harz. Über die Eigenschaften von echten Vanilleextrakten giebt der Vf. nachstehendes an: 1. Verdünnungsprobe. Beim Verdünnen mit dem dreifachen Volum W. entsteht ein rötlichbrauner Nd.; wenn zur Bereitung des Extraktes Alkali verwendet worden ist, entsteht derselbe erst nach Zusatz von HCl, wodurch auch die an Pflanzenbasen gebundenen Extraktivstoffe gefällt werden. — 2. Die Isolierung wird ausgeführt durch Verdampfen des alkoh. Extraktes auf dem Wasserbade, Aufnahme des Rückstandes mit W. und Ansäuern mit HCl. Das Harz bildet einen amorphen, roten bis braunen, flockigen Nd. Die Identifizierung wird geführt durch das Verhalten der alkoh. Lsg. zu $FeCl_3$ u. HCl, wodurch die Farbe nicht beträchtlich geändert wird, während andere Harze damit charakteristische Farbrkk. geben. In verd. Kali löst sich das Harz zu einer dunkelroten Lsg. Von den in Betracht kommenden färbenden Substanzen wird geprüft auf Caramel, indem das Filtrat bei der Isolierung des Harzes auf dem Wasserbade eingedampft wird, bis die Farbe desselben etwa der-

jenigen des ursprünglichen Extraktes gleicht. Bei Ggw. von Karamel entsteht durch starke HCl ein rötlicher, flockiger Nd., welcher in W., starkem A. und Ä. unl. ist. Azoverbb. werden nachgewiesen durch Beobachtung der Farbe der Lsg. nach dem Behandeln mit NH_3 und Zinkstaub. Bei Ggw. von Stoffen dieser Gruppe wird eine farblose Lsg. entstehen, welche durch Luftsauerstoff oder H_2O_2 die ursprüngliche Färbung durch Oxydation der Hydrazoverb. wieder annimmt. — Tannin soll nur in geringer Menge vorhanden sein. Tritt mit Bleiacetat keine Fällung ein, so ist das Präparat zu verwerfen. Über den Nachweis des häufig als Verfälschung benutzten Tonkaextraktes vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **21.** 256. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21.** 719—23. 3/9. [25/4.] University of Michigan.) BÖTTGER.

Alex Mac Kenzie, *Aktive und inaktive Phenylalkyloxyessigsäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 189.) *l-Phenyläthoxyessigsäure.* 2 Mol. Silberoxyd werden zu einem Gemisch von 4 Mol. Jodäthyl und 1 Mol. l-Mandelsäure ($[\alpha]_D$ = —158,2°) gegeben, nach Beendigung der Rk. das erhaltene Öl mit Kalilauge verseift und die S. durch wiederholtes Auswaschen mit w. W., Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen gereinigt. Drehungsvermögen:

Säure in Aceton .	c = 3,7933	t = 15°	$[\alpha]_D$ =	—90,8°.
„ „ „ .	2,9932	15°		—88,5°.
Na-Salz in W. .	10,6320	12°		—82,2°.
„ „ „ .	1,6873	12°		—76,8°.
Ba-Salz „ „ .	13,545	14°		—70,7°.
„ „ „ .	2,709	14°		—66,4°.

l-Phenyläthoxyessigsäureäthylester. Aus reiner Säure (Silbersalz) und Jodäthyl. Kp_{17-20}. 146—147°, $[\alpha]_D$ = —32,32° (t = 21,5°, $D^{21,5}_4$. 1,0429). Erleidet beim Stehen keine Racemisierung, doch scheint solche teilweise schon vorher eingetreten zu sein, denn bei der Verseifung des so gereinigten Esters entsteht Säure von geringerem Drehungsvermögen. *l-Phenylmethoxyessigsäure* wird analog erhalten und durch das wl. Na-Salz gereinigt. Drehungsvermögen:

In Wasser . . .	c = 1,5686	t = 13,5°	$[\alpha]_D$ =	—165,8°.
„ „ . . .	0,3137	13,5°		—151,4°.
In Aceton . . .	13,625	13,25°		—128,1°.
„ „ . . .	1,090	12,5°		—122,0°.
In Alkohol . . .	6,7656	13,5°		—150,0°.
„ „ . . .	0,5412	13°		—150,6°.
Na-Salz, $C_9H_9O_3Na$	10,592	15°		—106,5°.
„ „	2,125	14°		—101,9°.
Ka-Salz, $C_9H_9O_3Ka$	9,2670	14,75°		— 98,2°.
„ „	0,7414	15°		— 91,7°.

Ca-Salz, $C_{18}H_{18}O_6Ca$. Wasserfreie, glasartige Prismen, swl. in W.:

c = 0,559	t = 14,5°	$[\alpha]_D$ =	—98,4°.
0,224	14,5°		—96,0°.

Sr-Salz, $C_{18}H_{18}O_6Sr$. Prismen, etwas leichter l. in W.:

c = 1,818	t = 13°	$[\alpha]_D$ =	—90,8°.
0,909	13°		-89,1°.

Ba-Salz, $C_{18}H_{18}O_6Ba + H_2O$. Hexagonale Prismen, leichter l. in W.:

c = 4,414	t = 14,5°	$[\alpha]_D$ =	—87,6°.
0,886	14,5°		—83,0°.

Zn-Salz, $C_{18}H_{18}O_6Zn + 2H_2O$. Oktagonale Platten, ll. in W.:

c = 1,330	t = 15°	$[\alpha]_D$ = −122,9°.
0,266	13°	— 99,6°.

Mg-Salz, ll. in W.:

c = 8,1088	t = 13,25°	$[\alpha]_D$ = −115,4°.
0,6487	11,25°	−106,6°.

l-Phenylisopropyloxyessigsäure. Prismen aus PAe., F. 53—57°. Drehungsvermögen in Aceton: c = 3,748, t = 18°, $[\alpha]_D$ = −84,8°.

Na-Salz . .	c = 2,066	t = 15,5°	$[\alpha]_D$ = −67,0°.
„ . .	0,8264	15,5°	−65,3°.
Ka-Salz . .	1,962	15°	−61,9°.

Bezüglich der stereochemischen Betrachtungen, die Vf. an die Resultate seiner Arbeit knüpft, mufs auf das Original verwiesen werden. (J. Chem. Soc. London **75**. 753—70. August. United College of St. Salvator and St. Leonard. Univ. of St. Andrews.) POSNER.

Guerbet, *Eine neue Bildungsweise von primären Aminen.* Bei der von SEIFERT vorgenommenen Einw. von A. und Natriumalkoholat auf Acetamid bei 170—200° war eine geringe Menge von Äthylamin entstanden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1357); Vf. hat nachgewiesen, dafs die Mischung von A. und Natriumalkoholat bei ca. 200° Wasserstoff entwickelt. Er hat daher die B. des Äthylamins auf die Einw. von Wasserstoff in statu nasc. auf das Acetamid zurückgeführt (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 511. 1002; C. **99**. I. 728. 1103). Ein direkter Vers., Acetamid in Äthylamin überzuführen, wenn ersteres mit sd. Amylalkohol und Natriumsalz zusammengebracht wird, zeigte die Richtigkeit dieser Ansicht. Man löst 15 g Acetamid in 600 g über Baryt destilliertem Amylalkohol und fügt 60 g Natrium hinzu, worauf man bis zur völligen Lsg. des Metalls erhitzt. Hierbei geht die B. des Äthylamins unter Entw. von Ammoniak von statten. Nach diesem Verf. wurden aus obiger Menge Acetamid 8,2 g Äthylamin, das sind ca. 55% oder $^8/_{10}$ der theoretisch berechneten Menge, gewonnen.

Wird Formamid in gleicher Weise behandelt, so erhält man nur geringe Mengen von Methylamin, der gröfste Teil des Amids geht in Ammoniak über. — Benzamid lieferte nach dem Verf. Benzylamin. Das Verf. scheint daher für die Darst. aller primären Amine anwendbar zu sein. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 160—63. 15/8.) PROSK.

William C. Alpers, *Das Öl und die Terpene aus Aralia nudicaulis.* Die frische Wurzel enthält 40—60% W., die getrocknete Droge zeigt einen Aschengehalt von durchschnittlich 5,53%, darunter ca. 1,38% Chloride und Sulfate von Na und K. Das durch Extraktion gewonnene dunkelrote, fette Öl, D^{20}. 0,921, l. in PAe., Bzn., Ä., Chlf., wl. in absol. A., unl. in W., E. 3°, Säurezahl 7,3, Verseifungszahl 192, Jodzahl 106, Mol.-Gew. ca. 900, besteht wesentlich aus Trioleïn, $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$. — Das durch Dest. der feingepulverten Aralia mit Wasserdampf erhaltene *ätherische Öl* (Ausbeute ca. 0,12%) riecht angenehm aromatisch, besteht im wesentlichen aus einem Sesquiterpen, vom Vf. *Aralien*, $C_{15}H_{24}$, genannt, welches D^{20}. 0,9086, Kp. 270°, $[\alpha]_D$ = −7 bis −8°, n_D = 1,49936 hat. Mit HCl giebt das Aralien ein öliges Chlorhydrat, ein festes Bromid wurde beim Bromieren nicht erhalten. Beim Behandeln mit Eg.-HCl entsteht eine blau gefärbte Verb. — Aufser Aralien enthält das äther. Öl noch geringe Mengen eines Sesquiterpenalkohols und wenig Azulen, $C_{16}H_{26}O$, Kp. ca. 300°. (Amer. J. Pharm. **71**. 370—78. August.) HESSE.

W. R. Orndorff und **H. A. Megraw**, *Dimethyldianthracen, eine polymere Modifikation des β-Methylanthracens.* Wie das Anthracen selbst und andere Derivate

desselben, z. B. das Anthranol (Orndorff, Amer. Chem. J. **17**. 658; **18**. 453; C. **96**. I. 41; II. 249), polymerisiert sich auch das *β-Methylanthracen*, $C_{14}H_9 \cdot CH_3$, unter dem Einflufs des Sonnenlichtes. Das in Bzl.-Suspension gewonnene Prod., *Dimethyldianthracen*, $C_{30}H_{24}$, krystallisiert aus Toluol in wahrscheinlich orthorhombischen Formen; F. 228—230° unter geringer Zers.; geht bei dieser Temperatur und auch schon bei längerem Erhitzen in Anisol, m-Xylol etc. in *β*-Methylanthracen über; zeigt keine blaue Fluorescenz; vereinigt sich nicht mit Pikrinsäure; ist, aufser in sd. KW-stoffen, swl. — Da mehrere Pflanzenstoffe, wie Emodin, Chrysophans., Chrysarobin, bei der Zinkstaubdestillation *β*-Methylanthracen ergeben u. sich diese Substanzen im direkten Sonnenlichte bilden, so vermuten die Vff., dafs in ihnen vielleicht Abkömmlinge des Dimethyldianthracens vorliegen. (Amer. Chem. J. **22**. 152—57. [Mai.] Chem. Lab. Cornell University.) Stelzner.

Arthur George Perkin, *Die färbende Materie der Baumwollblüten, Gossypium herbaceum. Bemerkung über Rottlerin.* Der F. des *Hexacetylgossypetins* ist hier zu 222—224° angegeben. (J. Chem. Soc. London **75**. 825—29. — C. **99**. II. 256. Yorkshire College. Clothworkers' Research Lab. Dyeing Department.) Posner.

V. Harlay, *Bemerkungen über die Einwirkung der Wärme auf das Trypsin.* In gleicher Weise, wie Vf. die Einw. der Wärme auf Pepsin unter Zuhilfenahme von Tyrosinase (Russula-Reagens, S. 528) verfolgt hatte, wiederholte er die Verss. mit Trypsin. Trockenes Trypsin wurde durch eine Temperatur von 100° in seiner Verdauungsfähigkeit nicht geschädigt, auch wenn die Hitze 3½ Stdn. einwirkte. Dagegen wurde dieselbe bei einer ½-stündigen Einw. von 60° auf eine wss. Lsg. des Pankreatins erheblich geschwächt; die Schwächung tritt selbst schon bei 55° hervor. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 166—69. 15/8.) Proskauer.

Heinrich Haensel, *Süfsholzöl.* Süfsholz enthält ein äth. Öl, dafs durch Dest. der Wurzeln gewonnen wird mit einer Ausbeute von 0,03 % aus spanischen und 0,035 % aus russischen Wurzeln. Das äth. Öl aus russischen Wurzeln ist rechtsdrehend, das aus spanischen linksdrehend, beide Öle sind also verschieden zusammengesetzt. Sie reagieren schwach sauer, möglicherweise infolge eines Gehaltes von Glycyrrhinsäure. (Pharm. Centr.-H. **40**. 533. Auszug aus dem Berichte der Firma Heinrich Haensel in Pirna.) Woy.

Medizinische Chemie.

Vertun, *Über Spermatocelenflüssigkeit, zugleich ein Beitrag zur Chemie des Samens.* Die Unters. einer Hydrocelefl., welche bei der Punktion erhalten wurde, leicht milchig getrübt war u. schwach alkal. reagierte, stellte die Ggw. von Kochsalz und Phosphors. in Spuren fest, ferner 0,044 % Eiweifs, und zwar fast ausschliefslich Serumalbumin, dagegen nur Spuren von Globulin. Hemialbumose liefs sich nicht nachweisen, ebensowenig Spermin. Bei Zusatz Florence'scher Jodkaliumlsg. bildeten sich keine Krystalle, auch nicht nach dem Einengen auf dem Wasserbade und Aufnahme des Rückstandes mit essigsaurem W. (nach Posner). Cholin, welches, ebenso wie das Spermin, die Florence'sche Rk. giebt, war nicht nachweisbar. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **37**. 529—30. 5/8. Polyklin. Prof. Posner. Berlin.) Proskauer.

D. Lomonaco u. **L. Panichi**, *Über die Wirkung des Chinins auf den Malariaparasiten. (Vorläufige Mitteilung.)* Vff. erklären nach ihren Verss. die Wirkung des Chinins auf die Malariaprotozoen derart, dafs dasselbe die letzteren aus den roten Blutkörperchen austreibt und sie so unter Bedingungen versetzt, die ihrem Leben und ihrer Entw. ungünstig u. verderblich sind. Man soll das Chinin nicht während

des Fieberanfalls, sondern in den fieberfreien Intervallen verabreichen, d. h. wenn sich die meisten Jugendformen des Parasiten im Blut finden. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **37**. 561—64. 19/8. Physiol. Inst. Rom.) PROSKAUER.

Torvald Madsen, *Über die Konstitution des Diphtheriegiftes.* Vf. hat nach dem Vorgange von EHRLICH (Dtsch. med. Wchschr. **24**; C. **98**. II. 930) mit vier Diphtheriegiften Verss. angestellt, um die Konstitution des Diphtheriegiftes mittels des EHRLICH'schen Mischungsverf. zu ergründen. Ihrem Verhalten zu Antitoxin nach kommt Vf. zu analogen Schlüssen wie EHRLICH. Er erhielt nach der völligen oder teilweisen Neutralisation der Toxine durch Antitoxine die *Toxoide*, welche nicht alle gegen Antitoxin die gleiche Anziehungskraft haben. Die Toxoide teilt er daher ein, analog wie EHRLICH dies that, 1. in *Prototoxoide*, die eine gröfsere Verbindungsfähigkeit zum Antitoxin zeigen, als das Toxin, — 2. in die *Syntoxoide*, deren Affinität zum Antitoxin gleich derjenigen zum Toxin ist, — und 3. in die *Epitoxoide* mit geringerer Affinität zum Antitoxin im Vergleich zum Toxin. Letztere Toxoide bezeichnet er auch als *Toxone*. Durch partielle Sättigung des Toxins mit Antitoxin kann man die verschiedenen „Zonen des Giftes" prüfen. Das Verf. gestattet zugleich, die Toxone zu isolieren. (Ann. Inst. Pasteur **13**. 568—80. Kopenhagen.) PROSKAUER.

Jean Danysz, *Beitrag zum Studium der Immunität, Eigenschaften der Mischungen von Toxinen mit ihren Antitoxinen. Konstitution der Toxine.* Vf. hat auf derselben Basis wie EHRLICH u. MADSEN (vergl. vorst. Referat) Unterss. über das Diphtherietoxin angestellt. Er glaubt, dafs die besondere Abstufung in der Wirkung der Toxine, welche sich nach Mischung mit Antitoxin herausgestellt hat, nicht begründet werden kann durch die Differenzierung des Toxins in mehr oder weniger giftige Substanzen, sondern vielmehr einfach durch die Anwesenheit von Phosphaten in den Mischungen, und zwar in mehr oder minder starkem Verhältnis, je nachdem die Toxine eine gröfsere oder geringere Giftigkeit besitzen. Je nach dem Verhältnis der Phosphate und anderer in den Mischungen vorhandener Salze kann ein und dasselbe Toxin verschiedene abgestufte Giftwirkungen hervorrufen. (Ann. Inst. Pasteur **13**. 581 bis 595. Paris.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

A. Doumergue, *Untersuchung von chemischen Medikamenten durch Veraschen.* Die im Arzneibuch aufgeführten chem. Medikamente teilt Vf. in drei Gruppen ein: 1. Medikamente, welche ohne Rückstand flüchtig sind, u. bei denen daher ein Glührückstand einen Schlufs auf eine vorhandene Verunreinigung zulassen würde; — 2. in Medikamente, welche feuerbeständig sind; hierzu gehört nur eine verhältnismäfsig geringe Anzahl, und — 3. Medikamente, welche teilweise flüchtig sind u. die gröfste Anzahl ausmachen. Vf. giebt die theoretisch berechnete Menge des Aschengehaltes, bezw. Glührückstandes dieser Präparate und die chemische Zus. desselben an. Es gehören hierher Verbb., wie Acetate, Nitrate, Benzoate, Carbonate, Laktate, Oxalate, Phosphate, Sulfate, Tartrate u. dgl. mehr. Vf. will seine Unterss. nach dieser Richtung hin fortsetzen. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 145—48. 15/8.) PROSKAUER.

J. Bury, *Über den jodhaltigen Rettigsirup.* Zu den galenischen Präparaten gehört der jodierte Rettigsirup. Der Zustand, in welchem sich das Jod in diesem Präparat befindet, ist nicht bekannt. Nach den vom Vf. angestellten Unterss. scheint das Jod darin mit dem Tannin, den Extraktivstoffen etc. in ähnlicher Weise verbunden zu sein, wie in dem jodierten Tanninsirup etc. Der Rettigsirup scheint, wie ähnliche aromatische Sirupe, 3—4 g Jod $^0/_{00}$ aufzunehmen. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 148—50. 15/8.) PROSKAUER.

Marcel Guédras, *Über die Fabrikation der Glycerophosphate.* Das in der Therapie verwandte Glycerophosphat des Handels ist ein Kalksalz von der Zus. $PO_3Ca \cdot OC_3H_5(OH)_2$, reagiert auf Lackmus alkal., auf Phenolphtaleïn neutral. Es l. sich etwa 4 : 100 in W. mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes von $(PO_4)_2Ca_3$ und wird durch Erhitzen der wss. Lsg. gefällt. Kochender A. entzieht dem Handelsprod. meist etwas Glycerin und Phosphors. Die Bestimmung der Phosphors. geschieht nach Zerstörung der organischen Substanz mit rauchender HNO_3 im Rohr bei 175°.

Fabrikmäfsige Darstellung des Calciumglycerophosphats. Man erhitzt im Emaillekessel während 40 Stdn. 150 kg Phosphors. von 60° Bé. (66% P_2O_5) u. 180 kg Glycerin von 28° Bé. (94% $C_3H_8O_3$), zuerst 1 Tag auf 150°, dann 3 Tage auf 115—125°. Nun wird mit 2 Vol. W. verd., mit Tierkohle entfärbt und mit $CaCO_3$ und zuletzt mit Kalkmilch neutralisiert. Die filtrierte Fl. wird im Vakuum eingeengt, mit A. gefällt und gewaschen. Ausbeute etwa 33 kg. Die Rückstände von Tricalciumphosphat werden wieder mit H_2SO_4 zerlegt. Auf 15 kg Ware kommen zwei Arbeitstage und etwa 300 kg Steinkohle.

Natrium- und Kaliumglycerophosphat bilden sirupöse Fll. und werden durch Umsetzung des Ca-Salzes mit Na_2CO_3, resp. K_2CO_3 erhalten. Das Magnesiumsalz bildet ein Pulver von ähnlichen Eigenschaften, wie das Ca-Salz. Das Fe-Salz bildet goldglänzende Blättchen. Es wird durch Digerieren von roher Glycerinphosphors. mit Fe-Staub unter 60° erhalten. Das Chininglycerophosphat, das als Ersatz für Chininsulfat eine Zukunft zu haben scheint, hat die Zus. $PO{<}^{OC_3H_7O_3}_{[OH \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2]_2}$ + $4H_2O$. Es ist wl. in W., leichter in A. und enthält 72,64% Chinin. (Mon. scient. [4] **13**. II. 577—80. August.) MUHLERT.

Neue Arzneimittel. *Antimellin* ist ein von BÖRSCH aus den Früchten von Syzygium jambolanum isoliertes Glykosid. Hellgelbes, krystallinisches Pulver, das bei der Behandlung der Diabetes ganz vorzügliche Dienste leisten soll. Nähere Angaben über die chemische Natur des Körpers fehlen noch. — *Eugenoform* ist *Eugenolcarbinolnatrium.* Farblose Krystalle, F. 160°, ll. in W., swl. in A., wird zur Desinfektion des Magendarmkanals bei Cholera, Typhus etc. empfohlen. Dosis 0,5 bis 1,0 g morgens und abends. (Pharm. Ztg. **44**. 574. 16/8.) DÜSTERBEHN.

A. Conrady, *Strychninum nitricum natrio-salicylicum.* Die Strychninsalze (Salicylat, Nitrat, Hydrochlorat etc.) bilden mit Na-Salicylat ll. Doppelverbb. So l. sich z. B. 1 g Strychninnitrat leicht in der Wärme in 8 ccm W., das 2 g Na-Salicylat gel. enthält, zu einer klaren, monatelang lichtbeständigen Fl. Beim Eindampfen derselben hinterbleibt die Doppelverbindung als völlig amorphe Masse. (Apoth.-Ztg. **14**. 492. 19/8.) DÜSTERBEHN.

Hans Benyschek, *Folia digitalis purp.* Vf. hat durch zahlreiche Digitoxinbestimmungen nachgewiesen, dafs die in verschiedenen Teilen Österreich-Ungarns wild wachsende Digitalis purp. mit der in England, Thüringen und im Harz gesammelten Pflanze gleichwertig ist. Aus der Beobachtung, dafs die Ausbeute an Roh- und Reinalkaloiden um so geringer war, je höher die Wassermenge in den frischen Blättern gefunden wurde, dafs ferner die Wassermenge in den Blättern mit der Zeit immer mehr zunimmt, u. dafs sich der Alkaloidgehalt der üppig entwickelten Blätter gegen den Herbst zu verringert, ergiebt sich der Einflufs des Standortes und der Zeit der Einsammlung. Das Entfernen der Blattstiele ist von Nachteil, da stiellose Blätter einen geringeren Alkaloidgehalt zeigten. Andererseiis verringerte sich der Alkaloidgehalt einer in dicht verschlossenen, braunen Gläsern oder in Blechbüchsen über Ätzkalk aufbewahrten Droge selbst in 2½ Jahren noch nicht. Vf.

giebt der C. C. KELLER'schen Digitoxinbestimmungsmethode (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **7**. 125; C. **97**. I. 1211), speziell der G. FROMME'schen Modifikation (Geschäftsbericht von CAESAR und LORETZ in Halle 1898) vor allen anderen bei weitem den Vorzug. (Pharm. Post **32**. 451—53. 20/8.) DÜSTERBEHN.

Schneider und **Russwurm**, *Wiederherstellung klebender Ölleinwand.* Das bei längerer Aufbewahrung eintretende Klebrigwerden der Ölleinwand und des sogen. wasserdichten Verbandstoffes, eines ähnlichen Präparates, beruht höchst wahrscheinlich auf B. freier Fettss. Die Stoffe werden durch Behandlung mit Kalkw. wieder gebrauchsfähig gemacht. Die Ölleinwand wird beiderseitig vermittelst eines Schwammes gründlich mit Kalkw. befeuchtet, $^3/_4$ Stde. in eine Holzwanne mit Kalkw. eingelegt, dann vollständig an der Luft getrocknet, schliefslich auf einer ebenen Fläche tüchtig mit einem trockenen Tuche bearbeitet, mit Specksteinpulver eingerieben oder beiderseitig mit Zaponlack lackiert. (Pharm. Centr.-H. **40**. 515—16. 24/8. Hyg.-chem. Lab. zu Dresden-Albertstadt.) WOY.

Russwurm, *Wiedergewinnung von Quecksilber aus ranzig gewordener „grauer Salbe“.* Man schmilzt die Salbe, giefst das Fett von der sich absetzenden pastenartigen M. ab, kocht diese mit 5%iger Natronlauge, worauf sich das Quecksilber rein abscheidet u. nur noch mit W. ausgewaschen zu werden braucht. (Pharm. Centr.-H. **40**. 516. 24/8. Hyg.-chem. Lab. zu Dresden-Albertstadt.) WOY.

Russwurm, *Die Zersetzlichkeit verdünnter Kaliumnitritlösungen.* Sehr verd. Lsgg. von Kaliumnitrit halten sich sehr wenig, weshalb Vf. empfiehlt, nur etwas konzentriertere Lsgg. aufzubewahren und erst bei Bedarf zu verdünnen. Eine Lsg. von 0,048 g KNO_2 in 1 l hielt sich $1^1/_2$ Jahr unverändert. (Pharm. Centr.-H. **40**. 518. 24/8. Hyg.-chem. Lab. zu Dresden-Albertstadt.) WOY.

Agrikulturchemie.

F. W. Traphagen und **W. M. Cobleigh**, *Notiz über Alkaliboden in Montana.* Es werden die Einflüsse des Alkaligehaltes auf die Vegetation erörtert, welche für den „schwarzen“, vorwiegend Na_2CO_3-haltigen Boden in einer direkten Schädigung der Pflanzen, für den „weifsen“, an Na_2SO_4 reichen dagegen in osmotischen Vorgängen bestehen sollen. In regenarmen Gegenden findet Anreicherung an wasserl. Verbb. statt, weil es an Feuchtigkeit fehlt, um die durch natürliche Zerstörung von Felsen in l. Zustand übergeführten Verbb. wegzuführen. An mehreren Versuchsreihen wird dargelegt, dafs Bewässerung den Erfolg hat, dafs in den obersten Schichten eine Anreicherung an Natriumsulfat stattfindet, was, wie die Vff. annehmen, daher kommt, dafs die Salzlsg. durch kapillare Wirkung an die Oberfläche steigt, an welcher sich das Salz beim Verdunsten ausscheidet. Das sicherste Mittel in der Bekämpfung des Übelstandes würde in Drainierung, resp. in einer oberflächlichen Bewässerung bestehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 753—57. 3/9. Bozeman, Montana. The Mont. Experim. Station.) BÖTTGER.

R. Warington, *Stallmist und Denitrifikation.* Vf. bespricht zunächst die geschichtliche Entw. der Kenntnisse über die Salpeterzers., sodann die neueren deutschen Forschungen über das Verhalten des Stallmistes gegen Salpeter, und vergleicht hiermit die Resultate von Feldverss., die in Rothamsted ausgeführt sind. Bei letzteren war eine schädigende Wirkung des Stallmistes auf die N-Beidüngung nicht zu erkennen. Noch weniger zeigte sich eine solche bei einigen späteren Verss., bei denen der Salpeter als Kopfdüngung gegeben u. eine stärkere Kaligabe verabreicht wurde. Ein schädlicher Einflufs des Strohes auf Ammoniaksalze erscheint mindestens als

zweifelhaft. (Ann. agron. **24.** 145; J. Royal Agric. Soc. [3] **8**; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **28.** 505—7. August. Ref. HÖFT.) PROSKAUER.

W. Krüger u. **W. Schneidewind**, *Untersuchungen über Alinit.* Die Unterss. erstrecken sich auf das Verhalten der Organismen des Alinits zum freien N der Luft, in Nährlsgg. bei Verabreichung einer Stickstoffquelle und zu salpetersauren Salzen; endlich werden Vegetationsversuche mitgeteilt. Die Vff. kommen zu dem Schlusse, dafs das Alinit, so verlockend sein Prinzip u. seine Anwendung erscheint, kein der Praxis zu empfehlendes Präparat ist. Eine eigentliche Salpetergärung wurde weder durch Alinitproben, noch durch die daraus gewonnenen Reinkulturen eingeleitet, dagegen trat Nitritbildung ein. (Landw. Jahrbb. **28.** 579—91. 28/8. Bakt. Abtlg. agrik.-chem. Vers.-Stat. Halle a/S.) PROSKAUER.

Johann Wilms, *Einflufs des Wassergehaltes und Nährstoffreichtums des Bodens auf die Lebensthätigkeit und Ausbildung der Kartoffelpflanze.* Die Gesamtergebnisse seiner Unterss. fafst Vf. in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die in den Stafsfurter Salzen enthaltenen Kalium-, Natrium- u. Magnesiumsalze lassen im reinen Zustande, entsprechend einer Menge von 3 g K_2O, 3 g Na_2O und 3 g MgO auf 17,2 kg Bodentrockensubstanz, keinen ungünstigen Einflufs auf Assimilation und Transpiration bei der Kartoffelpflanze erkennen. Der oft beobachtete ungünstige Einflufs derselben ist möglicherweise auf Verunreinigungen mit chlorsaurem Kalium zurückzuführen. — 2. Die Stickstoffverbb. üben sowohl einen günstigen Einflufs auf die vegetative Entw. der Pflanze, als auch, wie sich durch die makroskopische Jodprobe feststellen liefs, auf die B. der Stärke aus. Letzteres hat das Ernteergebnis bestätigt. Nach der Erntetabelle scheinen die Kalisalze die Stärkeproduktion zu begünstigen, was durch die Jodprobe nicht festgestellt werden konnte. — 3. Durch einen gröfseren Feuchtigkeitsgehalt des Bodens wird im Prozentsatz zwar bei jeder Düngung der Stärkegehalt der Kartoffelknollen etwas verringert, besonders aber tritt bei der sub. Nr. 1 angegebenen Menge von Düngung eine ungünstige Wirkung hierdurch bei den chlorhaltigen Salzen zu Tage. — 4. Durch erhöhten Wassergehalt des Bodens wird die Transpiration bis zur untersuchten Grenze von 81 % relativer Bodenfeuchtigkeit wesentlich gefördert, und ebenso hat, wenn auch in nicht so stark ausgeprägter Weise, eine Anreicherung des Assimilationsprod. „Stärke“ in absolutem Mafse stattgefunden. — 5. Das eigentliche Assimilationsparenchym, das Pallisadenparenchym, ist bei einer geringeren Bodenfeuchtigkeit stärker ausgebildet als bei einer gröfseren. — 6. Durch eine höhere Bodenfeuchtigkeit wird die Zahl der Spaltöffnungen vermehrt. — 7. Die unteren Blätter an der Kartoffelpflanze sind in bezug auf Transpiration und Assimilation bedeutend ungünstiger gestellt, als die oberen Blätter. (J. f. Landw. **47.** 251—92. 26/8. Lab. landw. Versuchsfeld Univ. Göttingen.) PROSK.

M. Hollrung, *Untersuchungen über die zweckmäfsigste Form der Kombination von kupferhaltigen Fungiciden mit Seifenlaugen.* Vf. bezeichnet als geeignet zur Vertilgung von Pilzen und Insekten Kern-, Schmier- und Harzseife zur Kombination mit Kupferkalkbrühe, Kupferammoniaklsg., Kupfercarbonatbrühe und ammoniakal. Kupferammoniakbrühe, Petroleumseife zur Mischung mit Kupferkalkbrühe. Die gröfste Haltbarkeit u. die günstigste mechanische Beschaffenheit war bei folgenden Gemischen zu bemerken: Kupferkalkbrühe 1%, Kupfervitriol 0,5%, Ätzkalk mit Kernseife 1—3%, Schmierseife 1—3%, Harzseife (Fichtenharz 2, krystallisierte Soda 1, W. 8 Teile) 7—9%, Petrolseife (Petroleum 2 l, Kernseife 125 g, W. 1 l) 2—6%. Kupfervitriolammoniaklsg. (Kupfervitriol 500 g, Ammoniak 17° Bé. 750 ccm auf 100 l W.) mit Kernseife 2 u. 3%. Schmierseife 3%, Harzseife 3%. Kupfercarbonatbrühe mit Kernseife 2 und 3%, Schmierseife 2 u. 3%, Harzseife 1, 2 u. 3%. Burgunderbrühe mit Harzseife 2—4%. Ammoniakalische Kupfercarbonatbrühe mit Kernseife

2 u. 3%, Harzseife 2—6%. Eine sehr gute, feine u. gleichmäfsige, überhaupt nicht absetzende Mischung ist mit 3% Kernseife zu erzielen.

Was das Verhalten dieser Brühen zur Pflanze anbelangt, so schadet ein Gehalt bis zu 3% Kern- oder Schmierseife, 9% Harzseife und 6% Petrolseife selbst verhältnismäfsig zartem Laubwerk nichts. Die beste Verteilung läfst sich mit den harz- u. petrolseifigen Brühen erzielen. Das gröfste Haftvermögen besitzen die harzseifigen Mischungen, insbesondere die 9% Harzseife enthaltende Kupferkalkbrühe und die 6% davon enthaltende ammoniakalische Kupfercarbonatbrühe. Letztgenannte sind deshalb den mit Kern- oder Schmierseife hergestellten Gemischen vorzuziehen. (Landw. Jahrbb. **28**. 593—616. 28/8. Vers.-Stat. f. Pflanzenschutz d. Landwirtschaftskammer Prov. Sachsen.) PROSKAUER.

B. Fallot, *Der Wallnufskuchen, seine Zusammensetzung, Nährwert, Verwendung.* Die Zus. von Wallnufskuchen war folgende:

	kalt geprefst	warm geprefst (bei acht Analysen)	Mittel
Wasser	9,40%	4,11—15,04%	11,40%
Proteïnsubstanzen	31,79 „	29,29—44,87 „	37,77 „
Fettsubstanzen	27,17 „	9,26—20,06 „	13,68 „
N-freie Extraktstoffe	20,61 „	21,96—33,62 „	27,75 „
Rohfaser	6,83 „	3,11— 9,01 „	4,56 „
Asche	4,20 „	4,36— 5,27 „	4,77 „
P_2O_5	1,77 „	0,40— 2,40 „	1,71 „
Kali	0,87 „	1,27— 1,59 „	1,39 „

Der Wallnufskuchen ist zu den stark konz. Kraftfuttermitteln zu rechnen, wenn man unter diesem Namen mit A. SANSON diejenigen Futtermittel versteht, die mehr als 12% Proteïn und weniger als 20% Rohfaser enthalten. (J. d'agric. prat. **1898**. 628; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 531—33. Aug. Ref. WRAMPELMEYER.) PROSK.

G. B. Frankforter und **E. P. Harding**, *Eine chemische Untersuchung von Weizen.* Das Weizenöl, welches durch Ausziehen der Körner mit Ä. gewonnen wird, ist von goldgelber Farbe u. besitzt einen charakteristischen Geruch nach frisch gemahlenem Weizen, D^{15}. 0,9292, D^{0}. 0,9374. Bei 0° erstarrt das Öl zu einem halbfesten Körper; in A., Ä., PAe., Chlf., CS_2 u. Aceton ist es ll. und gehört nicht zur Klasse der trocknenden Öle. Die Zähigkeit nimmt bis zu 20° zu, von da bis 100° ab, der Refraktionsindex beträgt bei 20° 1,48325; die KÖTTSTORFER'sche Verseifungszahl ist 188,83, die HÜBL'sche Jodzahl 115,64, die Säurezahl 40,7 (ausgedrückt in $^1/_{10}$ normal-alkoh. KOH). Der Gehalt an Glycerol und Lecithin beträgt 7,25, resp. 2%, derjenige an Paracholesterol etwa 2,5%. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 758 bis 761. 3/9.) BÖTTGER.

Analytische Chemie.

Siegfried Friedländer, *Über die Methoden, den Schwefelgehalt des Petroleums zu bestimmen.* Vf. führt die in der Litteratur angegebenen Methoden zur Bestimmung des Schwefelgehaltes im Petroleum an, von welchen er selbst einige experimentell geprüft hat. Das Verf. von HEUSLER (Z. f. angew. Ch. **95**. 285; C. **95**. II. 61) lieferte gut übereinstimmende Resultate, ebenso das Verf. von ENGLER (Chem.-Ztg. **20**. 197; C. **96**. I. 983) und von KIESSLING (Chem.-Ztg. **20**. 199; C. **96**. I. 983). Schliefslich beschreibt Vf. noch das Verf. von OHLMÜLLER (S. 406). Die vier angeführten Methoden sind hinsichtlich der Genauigkeit ihrer Resultate als gleichwertig zu bezeichnen, unterscheiden sich aber durch die Zeit, welche zur Verbrennung der

angewandten Petroleummenge erforderlich ist. Das OHLMÜLLER'sche Verf. verlangt hierzu die geringste Zeit (25—30 Min.). Für die Praxis bietet das letztere Verfahren nur dann die meisten Vorteile, wenn man in schwefelfreier Luft arbeitet oder den Schwefelgehalt derselben vernachlässigen darf. Ist die Luft schwefelhaltig, so bedient man sich am besten des ENGLER'schen App., dessen Absorptionsgefäfs man zur Erleichterung auch mit einer bei den anderen Verff. benutzten Lsg. beschicken kann. (Chem. Ind. **22**. 343—49. August.) PROSKAUER.

G. H. Mondolfo, *Wertbestimmung der Persulfate.* Die Methode gründet sich aus der Zers. des KJ durch Persulfate und darauf folgende Titrierung des Jods. 2—3 g der Probe werden in 100 ccm k. W. gel., 10 ccm davon mit 0,25—0,5 g KJ in einer Glasstöpselflasche 10 Minuten im Trockenschranke auf 60—80° erwärmt, das abgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ n. Thiosulfatlsg. titriert. Die Umsetzung findet nach der Formel statt:

$$MSO_4 + KJ = MKSO_4 + J,$$

wo M ein einwertiges Element oder eine einwertige Gruppe bedeutet. 1 ccm $^1/_{10}$ n. Thiosulfat = 0,0114 g NH_4SO_4 oder 0,0135 g KSO_4. (Chem.-Ztg. **23**. 699. 30/8. Auvelais-Belgien.) WOY.

S. F. u. H. E. Peckham, *Die Bestimmung von Schwefel in Asphalt.* Die Vff. halten die Oxydation des Schwefels in derartigen Prodd. durch Salpeters. für unvollständig, resp. die Bestimmung als $BaSO_4$ infolge B. von unl. Aluminium, resp. Eisenbariumsulfat (? Ref.) für ungenau. Sie empfehlen vielmehr, etwa 0,5 g der Substanz mit einem Gemisch von Alkalicarbonat u. Nitrat zu schm., den Tiegelinhalt in W. zu lösen, SiO_2, Fe, Al u. Ca in bekannter Weise abzuscheiden u. im Filtrat die Schwefels. zu bestimmen. Die Beleganalysen stimmen gut überein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 772—76. 3/9. [1/5.].) BÖTTGER.

Heinrich Specketer, *Über eine quantitative elektrolytische Trennungsmethode der Halogene Chlor, Brom, Jod.* In der Hauptsache bereits an anderer Stelle (Z. f. Elektrochemie **4**. 539; C. **98**. II. 309) publiziert. Hinzuzufügen ist, dafs die Methode die besten Resultate für die Trennung von J und Cl und fast ebenso gute für die Trennung von J und Br liefert. Sie kann aber versagen oder weniger brauchbare Resultate geben bei der Trennung von Br und Cl, wenn, wie es bei manchen Solen der Fall ist, ein grofser Überschufs von Cl neben wenig Br vorhanden ist. Wendet man in diesem Fall eine solche Spannung an, dafs kein Cl mit in den Nd. übergeht, so erhält man zu wenig Br. Es sind jedoch auch jetzt noch brauchbare Resultate zu erzielen, wenn man wie folgt verfährt: Man elektrolysiert, unbekümmert darum, dafs Cl mit in den Nd. geht, bei einer Spannung von 0,35 Volt so lange, bis alles Br in AgBr übergeführt ist, nimmt dann die Silberanode heraus, bringt sie als Kathode geschaltet in eine Lsg. von n. H_2SO_4, reduziert sie bis zur völligen Umwandlung des Halogensilbers in metallisches Ag und elektrolysiert in üblicher Weise die Lsg., in der sich jetzt nur wenig Cl befindet, von neuem.

Vf. hat ferner Verss. über die Abscheidung der Halogene nach dem FARADAY'schen Gesetze angestellt. Diese ergaben, dafs sich das Br quantitativ nach diesem Gesetz abscheidet, während sie beim J zu niedrige Resultate in dem als Elektrizitätszähler benutzten Silbervoltameter lieferten, da Ag in einer Lsg. von HJ ein wasserstoffentwickelndes Metall ist, u. deshalb J schon ohne Anwendung einer äufseren elektromotorischen Kraft in AgJ übergeht. Die angewandte äufsere elektromotorische Kraft führte also nur den Teil des J in AgJ über, der nicht durch die Lokalströme gefällt war. Verss. in dieser Richtung wurden mit der Abscheidung von Cl nicht angestellt, da es wegen der gröfseren Löslichkeit des AgCl nicht möglich ist,

dieses elektrolytisch zu fällen. Vielmehr entsteht hier immer ein Reststrom, der das Ag von der Anode zur Kathode führt. (Z. anorg. Ch. **21**. 273—98. 24/8. [1898.] Göttingen. Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Thorn Smith, *Die Bestimmung von Arsen in Pariser Grün* Die Methode gründet sich auf die bekannten Rkk., dafs Kupferarsenit in alkal. Lsg. beim Kochen unter Abscheidung von Cu_2O in Arseniat übergeht, und letzteres, welches sich im Filtrat befindet, aus Jodkalium bei Ggw. von S. Jod ausscheidet. Dieses wird volumetrisch mit Thiosulfat bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 769—72. 3/9. [29/4.] Chemical Laboratory of the University of Idaho.) BÖTTGER.

Thomas Brown jr., *Die Bestimmung von Antimon in Erzen.* Die Abhandlung enthält Mitteilungen des Vf.'s über Erfahrungen, welche derselbe bei der Unters. antimonhaltiger Erze gemacht hat, welche in Mexiko abgebaut werden. Nach ihrem Verhalten gegenüber konz. HCl, welcher einige Tropfen konz. HNO_3 zugesetzt sind, unterscheidet der Vf.: 1. lösliche Erze — Stibnit (Sb_2S_3); — 2. praktisch unl. Erze — Cervantit (Sb_2O_4) und — 3. teilweise l. Erze — Oxysulfide, Gemenge der beiden. Die zur Gruppe 2 gehörigen Erze werden mit einem Gemisch von Schwefelblumen und Natriumcarbonat (8 Teile auf 1 Teil des gepulverten Minerals) geschm. Der Gang der Analyse weicht nicht von den gebräuchlichen Methoden ab. Eine Methode der vorläufigen Bestimmung von Sb besteht in der Reduktion durch geschm. KCN. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 780—89. 3/9. City of Mexiko. Lab. of HECKLEMANN and MC. CANN.) BÖTTGER.

Richard K. Meade, *Eine neue volumetrische Methode für Magnesium.* Das Verf. besteht in der Fällung des Magnesiums als $Mg(NH_4)AsO_4$ u. der Bestimmung des Arsens in der Lsg. des Nd. Der Vf. giebt folgende Vorschrift an: Zu der Lsg., welche keinen zu grofsen Überschufs von Ammoniumchlorid oder -oxalat enthalten soll, wird ein Drittel des Volums konz. NH_4OH und 50 ccm Natriumarsenatlsg. (1 ccm = 0,005 g MgO) gegeben, die Lsg. 20 Minuten gut geschüttelt, von dem Nd. nach kurzem Absitzen filtriert und jener mit einem Gemisch von 3 Tln. W. und 1 Tl. NH_4OH ausgewaschen. Der Nd. wird in verd. HCl (1 : 1) gel., das Filter mit verd. HCl gewaschen, bis das Volum 75—100 ccm beträgt. Zur kalten Lsg. werden 3—5 g KJ gegeben, und das ausgeschiedene Jod wird nach einigen Minuten mit Thiosulfat titriert. Die Beleganalysen lassen eine gute Übereinstimmung zwischen den gewichts- und mafsanalytisch bestimmten Zahlen erkennen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 746—52. 3/9. [15/5.] Easton.) BÖTTGER.

William H. Hess und **E. D. Campbell**, *Eine neue Methode für die direkte Bestimmung von Thonerde bei Gegenwart von Eisen, Mangan, Calcium und Magnesium.* Um Al bei Ggw. der erwähnten Elemente zu bestimmen, haben die Vff mehrere organische Basen angewendet u. in Phenylhydrazin ein passendes Fällungsmittel gefunden. Zu der h., 200—300 ccm betragenden Lsg. wird so lange $NH_4 \cdot OH$ gegeben, bis der entstehende Nd. wieder verschwindet, dann wird zur Reduktion des Eisens eine neutrale, gesättigte Lsg. von Ammoniumbisulfit tropfenweise hinzugefügt und schliefslich 1—2 ccm Phenylhydrazin. Durch einen kleinen Überschufs, event. unter Zusatz von etwas verd. $NH_4 \cdot OH$, wird die Fällung vervollständigt. Der aus Aluminiumhydroxyd und -phosphat bestehende Nd. wird mit w. W., welches etwas schwefligsaures Phenylhydrazin enthält, ausgewaschen. Durch Subtraktion der gesondert zu bestimmenden P_2O_5 erhält man das Gewicht des Al_2O_3. Chrom wird ebenfalls durch Phenylhydrazin gefällt u. kann mit Leichtigkeit vom Eisen getrennt werden. — Im Falle der Ggw. anderer Metalle neben Al und Fe empfehlen die Vff., letztere erst als basische Acetate zu trennen, dann das spezifische Trennungsmittel für diese anzuwenden und Fe im Filtrat zunächst als Sulfid abzuscheiden. — Wenn

eine größere als dem Al_2O_3 entsprechende Menge Phosphors. vorhanden ist, so wird ein gemessener Überschufs der ersteren in Form eines l. Salzes zugesetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 776—80. 3/9. [15/6.] University of Michigan.) BÖTTGER.

P. W. Shimer, *Ein vereinfachter Reduzierapparat.* Zur Reduktion von Eisen- und Phosphormolybdänlsgg. empfiehlt Vf. die Benutzung einer $^3/_8$ Zoll weiten und 20 Zoll langen, am unteren Ende ausgezogenen u. abgeschnittenen Glasröhre, welche mit einigen Stücken zerbrochenen Glases und einer einen Zoll hohen Schicht von gereinigtem Sand verschlossen und mit darauf geschichtetem amalgamierten Zink gefüllt ist. Am oberen Ende ist ein Trichter durch Kautschukschlauch befestigt, während das untere durch eine Öffnung eines doppelt durchbohrten Stopfens mit einer Gasentwickelungsflasche in Verb. steht. In letzterer kann ein Unterdruck erzeugt werden durch Verb. mit der Saugpumpe oder durch Verdichtung von Wasserdampf. Die Geschwindigkeit des Ausflusses der Fl. kann durch einen Quetschhahn reguliert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 723—24. 3/9. Laboratory of Lafayette Coll.) BÖTTGER.

Emil J. Riederer, *Elektrolytische Bestimmung von Zink bei Gegenwart von Mangan.* Die Bedingungen, unter denen die Trennung erfolgt aus einer Lsg., welche neben 0,5 g Zinksulfat 5,0 g Ammoniumlaktat, 0,75 g Milchs. und 2,0 g Ammoniumsulfat enthält, sind: Stromdichte 0,20—0,26 Amp. für 100 ccm, Temperatur 15—28°, Dauer 4—$5^1/_2$ Stunden, Spannung 4 Volt. Oberhalb 28° und bei einer Stromdichte von 0,30 Amp. scheidet sich das Zink weniger gut haftend ab, so dafs beim Waschen Verlust eintreten kann; an der Anode scheidet sich dann auch Manganhydroxyd in stärkerem Mafse ab. Die Abweichungen der gefundenen von der angewendeten Menge überschreiten nicht 0,1%. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 789—92. 3/9. München. Polytechnikum.) BÖTTGER.

Zimmer & Co., *Zur Cocaïnprüfung.* Im Gegensatz zu dem Befunde GÜNTHER's (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **9**. 38; C. **99**. I. 848), nach welchem die MAC LAGAN'sche Rk. eintritt, wenn die von demselben aufgefundene, dem Cocäthylin isomere neue Base im Cocaïnhydrochlorat vorhanden ist, fanden Vff., dafs die genannte Rk. um so rascher und schöner erhalten wird, je reiner das betreffende Cocaïn ist, und dafs sie deshalb die Lieferung eines reinen und von dem giftigen Isatropylcocaïn freien Cocaïns Gewähr leistet. Schon ein Zusatz von $^1/_4$% Isatropylcocaïn verursacht eine sehr wesentliche Abschwächung der Reaktion, und man mufs ein Cocaïnchlorhydrat, welches nicht innerhalb 5 Min. eine reichliche krystallinische Abscheidung giebt, unbedingt als unrein und unzulässig verwerfen. Wenn man die von GÜNTHER modifizierte Probe zur Prüfung annimmt, so würde man damit einen weit höheren Prozentsatz von Isatropylcocaïn für erlaubt erklären, als die MAC LAGAN'sche Probe zuläfst. Ein Cocaïn, in welchem zwei oder mehr Prozente Isatropylcocaïn enthalten sind, hält die GÜNTHER'sche Probe vollkommen aus. (Pharm. Ztg. **44**. 583. 19/8. Vereinigte Chininfabriken.) PROSKAUER.

Ferdinand Blumenthal, *Über die Reaktionen auf Pentosen.* Vf. hat die Rkk. der Pentose, welche bisher im tierischen Organismus gefunden wurde, studiert und giebt am Schlusse seiner Arbeit die Charakteristika dieses Kohlehydrates wie folgt an:

1. Harn. TROMMER'sche Probe (nach einigem Kochen) positiv (SALKOWSKI); NYLANDER'sche Probe braunschwarz oder schwarz; MOORE'sche Probe Gelbfärbung, Karamelgeruch; Osazon, F. 157—160° (SALKOWSKI).

Phloroglucinsalzs.: kirschrot, beim Stehen schwarz; Amylalkoholextrakt: Streifen zwischen D und E (SALKOWSKI).

Orcinsalzsäure: grünblau oder violettblau; Amylalkoholauszug: Streifen zwischen C und D.

Gärung: negativ; Polarisation: negativ.

II. Organpentose (aus Nukleïn): Alle Rkk. in gleicher Weise. Die Polarisation, an der Pankreaspentose geprüft, ergab schwache Rechtsdrehung (BANG). (Z. klin. Med. 37. Heft 5 u. 6; Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

L. Garnier u. **L. Michel**, *Nachweis des Nukleoalbumins im Harn durch Tannin (Almèn'sches Reagens). Kritik des Verfahrens von A. Ott.* Das Verf. von OTT beruht darauf, daſs der mit seinem gleichen Volum konz. Kochsalzlsg. verd. Harn mit Tannin versetzt wird, wobei in allen Fällen eine Trübung oder ein Nd. entsteht, auch selbst in solchen Harnen, welche mit Essigs. keine Rk. liefern. Bei Nachprüfung des Verf. an solchen Harnen, welche, mit den gewöhnlichen Reagenzien behandelt, nur Spuren von Nukleoalbuminen aufwiesen, ergab das obige Verf. so reichliche Ndd., daſs Vff. zweifelhaft waren, ob die Ndd. in der That nur aus Nukleoalbuminen bestanden. Sie untersuchten daher, welche Bestandteile des Harns durch Tannin gefällt werden. Der mittels Tannin aus mit konz. Kochsalzlsg. versetztem Harn erhaltene Nd. l. sich gröſstenteils in k. W., in verd. A. und besser noch in h. W. Mit Natronkalk erhitzt, entwickelte sich Ammoniak in Spuren. Der Hauptanteil des Nd. bestand aus Tannin, in welchem sich Kochsalz und Spuren von Stickstoffverbb. beigemengt befinden. Die Opaleszenz, welche die wss. Lsg. des Nd. besitzt, kann durch geringe Mengen von Nukleoalbumin hervorgerufen sein, und man könnte höchstens nur diese, aber nicht den ganzen Nd. als charakteristisch für die etwaige Ggw. von Nukleoalbuminen ansehen.

In einer konz. Kochsalzlsg. allein erzeugte Tannin schon einen Nd., reichlicher in einer Natriumphosphat- u. Kochsalz-haltigen Lsg. Es scheint daher, daſs hauptsächlich die Phosphate des Harns an der Entstehung der Ndd. bei der OTT'schen Rk. beteiligt sind; deshalb muſs man bei Anwendung dieser Rk. zu falschen Schlüssen gelangen. Zum Nachweis der Nukleoalbumine empfiehlt sich einmal die Rk. von KELLER (Schichtprobe mit Salpeters.), dann die Einw. der Essigs. auf verd. Harn und die Prüfung, ob die entstandene Trübung in Salzs. l. ist oder nicht, schlieſslich Erhitzen des Harns und nachheriger Zusatz von etwas Salpeters. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 150—52. 15/8.) PROSKAUER.

Finkener, *Über die Feststellung der Temperatur, bei der Ceresin und Paraffin ihren Aggregatzustand ändern.* Die neue zollamtliche Vorschrift, welche zur Unterscheidung des reinen Ceresins von solchem mit Paraffinzusatz die Bestimmung des Tropfpunktes heranzieht, ist vom Vf. vorgeschlagen worden. Zur Darst., wie weit den Zahlenangaben der Vorschrift genügt werden muſs, teilt Vf. mehrere Verss. mit. Der Tropfpunkt eines reinen Ceresins schwankte bei den einzelnen Versuchsreihen in sich um etwa 1°. Bei einer Reagensglasweite von 26,30 und 50 mm u. einem Stabdurchmesser von 3 u. 6 mm lag der Tropfpunkt im Durchschnitt der Bestimmungen bei 74,9° u. 75,0°. Waren die Entfernungen des Glasstabes und des Thermometers von den Wänden des Reagensglases nicht gleich, so traten Schwankungen ein von 74,5°—75,3°. War der Glasstab in der Verlängerung des Thermometers angebracht, oder tauchte das Reagensglas nur etwa zur Hälfte ins W. ein, so war das Resultat unverändert. Stieg die Temperatur rascher, als vorgeschrieben, so erniedrigte sich der Tropfpunkt bei Zunahme um $1^1/_2$° in der Minute auf 74,6°, bei solcher von 2° auf 74,3°. Hierbei wurde ein Thermometer mit cylindrischem Gefäſs benutzt. Bei einem Thermometer mit kugeligem Gefäſs, aber der gleichen Menge Quecksilber, waren die Tropfpunkte entsprechend 73,9° und 73,4°. Ein Thermometer mit cylindrischem Gefäſs, aber der vierfachen Quecksilbermenge gab bei Zunahme der Temperatur um 1° wiederum den Tropfpunkt 74,9°.

Andere Ceresinproben, wie auch verschiedene Paraffine zeigten bei wiederholten

Bestimmungen des Tropfpunktes keine gröfseren Abweichungen, als sie bei den mitgeteilten, auf ganz gleiche Weise ausgeführten Verss. vorkommen. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **18**. 100—3.) WOY.

D. Holde, *Die neuen Anleitungen zur Untersuchung der Mineralöle und des Ceresins für die zollamtliche Abfertigung. Die Untersuchung des Ceresins.* (Forts. von S. 275.) Die in der zollamtlichen Vorschrift, betreffend Bestimmung des Tropfpunktes zur Unterscheidung von reinem Ceresin u. solchem mit Paraffinzusatz, zum Ausdruck kommende Annahme, dafs der F., bezw. der Tropfpunkt zu einer solchen Unterscheidung geeignet sei, kann Mifsdeutungen veranlassen. Man kann zahlreiche Mischungen von Ceresin und verschiedenen Paraffinen mit beliebigen Tropfpunkten über 66° herstellen. Auch Mischungen von reinem Ceresin u. Carnaubawachs können weit über 66° liegende Tropfpunkte haben. Gewisse Paraffine aus Bogheadkohle sollen an und für sich schon gegen 80° schmelzen. Ein aus Gerstewitz bei Halle stammendes Paraffin hatte die Tropfpunkte 65,7° und 66,4°. Endlich giebt es reine Ceresine, die selbst weit unter 66° schmelzen.

Das Verf. liefert nach den gegebenen Vorschriften bei Wiederholungsverss. nur dann genügend übereinstimmende Zahlen, wenn eine Reihe von Fehlerquellen genau beachtet wird. Bei Auftragung von zu viel Ceresin auf den Glasstab tritt leicht zu frühes Abfallen des Tropfens ein, ohne dafs die M. schmilzt. Bei zu wenig Ceresin fällt der klare Tropfen überhaupt nicht oder erheblich zu spät ab. Völlige Klarheit des Tropfens läfst sich nur selten erzielen, bei dunklen Ceresinen und Paraffinen ist die Beurteilung der Durchsichtigkeit des Tropfens an sich unmöglich. Das Thermometer im Reagensglase darf höchstens eine 6 mm dicke cylindrische Quecksilberkugel haben, sonst nimmt das Thermometer nicht schnell genug die Wärme der Reagensglasluft an. Thermometer und Glasstab müssen gleich weit von der Wand des Reagensglases entfernt sein. Dagegen ist es ohne Belang, ob die Endfläche des Glasstäbchens nicht ganz eben ist, oder die Dicke des Stabes um einige Zehntel Millimeter von den vorgeschriebenen 3 mm abweicht oder Stabende und Quecksilbergefäfs etwas höher als vorgeschrieben im Reagensglas stehen. Als Belag für diese Behauptungen werden die betreffenden Versuchsreihen mitgeteilt. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **18**. 103—8. Berlin. Abteilung für Ölprüfung.) WOY.

Rob. Henriques, *Beiträge zur analytischen Untersuchung von Kautschukwaren.* Vf. giebt Ergänzungen und Verbesserungen seiner Methoden (Chem.-Ztg. **16**. 1595; C. **92**. II. 999; Chem.-Ztg. **17**. 707; C. **93**. II. 169; Chem.-Ztg. **18**. 411. 905; C. **94**. I. 878 u. II. 258). — 1. Bestimmung des Gesamtschwefels und der Metalle. Ein halbrundes, äufserlich unglasiertes Porzellanschälchen von 6 cm Durchmesser u. 30 ccm Fassungsraum wird mit einem Glasstab versehen, zu $^1/_3$ mit reiner konz. HNO_3 beschickt, mit einem Uhrgläschen überdeckt, auf dem Wasserbade erwärmt, 1 g der geraspelten oder im Notfalle zerschnittenen Probe so allmählich eingetragen, dafs die Rk. immer in lebhaftem Gange bleibt, ohne stürmisch zu werden. Es wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles zergangen ist, das Uhrglas mit Filterpapier abgewischt, welches in den Tiegel gethan wird, bis zum dicken Sirup eingedampft, nochmals 20 ccm S. zugegeben u. abgedampft. Der Sirup wird jetzt in der Wärme möglichst gleichmäfsig mit etwa 5 g eines feinst zerriebenen Soda-Salpetergemisches (5 : 3) verrührt, mit dem Schmelzgemisch überdeckt und ganz allmählich erhitzt, schliefslich 1—$1^1/_2$ Stdn. kräftig. Die Schmelze wird in sd. W. gel., wenn nötig, SiO_2 abgeschieden, der Schwefel als $BaSO_4$ bestimmt, die auf dem Filter zurückgebliebenen Metalloxyde für sich analysiert. Wenn Quecksilber (als Zinnober) zugegen ist, wird es besonders bestimmt, indem die Substanz wie oben durch Salpeters. zersetzt, dann aber ungeschmolzen sofort in W. gel., filtriert und Hg gefällt wird.

2. Faktisbestimmung in vulkanisierten Mischungen. Obwohl die

früher gegebenen Verff. sehr zeitraubend sind, konnten sie doch ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit nicht vereinfacht werden. Der mit Alkali extrahierte Kautschuk wird jedoch nicht auf getrocknetem Filter gewogen, sondern ist nach mäſsigem Trocknen von einem gewöhnlichen Filter leicht abzunehmen und allein zu trocknen und zu wägen.

3. Bestimmung unverseifbarer Öle in vulkanisierten Mischungen. Mineralöle, Harzöl, Paraffin u. a. finden sich recht häufig in Kautschukwaren. Das Muster wird, wie früher angegeben, mit alkoh. NaOH behandelt, getrocknet u. gewogen, dann in einem Mörser oder einer Schale direkt mehrfach mit Ä. durchgeknetet, bis der Ä. sich nicht mehr gelb färbt. Die Kautschukmasse wird jetzt kurze Zeit getrocknet und gewogen, der Gewichtsverlust als unverseifbares Öl in Rechnung gesetzt. In der so vom Öl befreiten Substanz werden Asche und Schwefel bestimmt.

4. Faktisbestimmung in unvulkanisierten Kautschukmischungen. Das unter 2. besprochene Verf. läſst sich auf unvulkanisierte Mischungen von Faktis und weiche Gummisorten nicht anwenden, da trotz sehr langen Kochens mit alkoh. Lauge sich nur ein Teil des vorhandenen Faktis herauslöst. Es werden deshalb 5 g Substanz im Erlenmeyerkolben mit 25 ccm Bzl. eine Stunde am Rückfluſskühler in sd. Wasserbade erhitzt, über Nacht stehen gelassen, der Kautschukschleim mit 25 ccm alkoh. n. Alkali 4 Stdn. am Rückfluſskühler gekocht, A. und Bzl. aus dem Wasserbade völlig abdestilliert, die zurückbleibende M. bis zum Verschwinden der alkal. Rk. mit W. ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die Übereinstimmung von je drei Analysen lag innerhalb 1%.

5. Bestimmung unverseifbarer Öle in unvulkanisierten Mischungen. Das unvulkanisierte Muster wird nach 3. von Faktis und freiem Schwefel befreit, getrocknet, mit Aceton ausgekocht, bis dieses farblos bleibt. Da der ungelöste unvulkanisierte Kautschuk schlecht zur Wägung zu bringen ist, so wiegt man das Gelöste direkt, filtriert hierzu die Acetonextrakte in einen Kolben, dampft ab, nimmt mit wenig Ä. auf und filtriert in ein kleines, gewogenes Bechergläschen.

6. Bestimmung von Kohlensäure erfolgt im GEISSLER'schen Apparat. Da viele Kautschukwaren Schwefelmetalle enthalten, so wird im Zersetzungsgefäſs statt W. eine dünne Kupfervitriollsg. benutzt. Bei unvulkanisierten Mustern versagt diese Methode, da die HCl nicht genügend in das Innere auch der feinsten Stückchen eindringen kann. Hier wird nach O. WEBER (Chem.-Ztg. **18**. 1065; C. **94**. II. 303) das Muster zuerst durch Kochen mit Nitrobenzol von Kautschuk befreit und dann erst zersetzt.

Vf. konnte das WEBER'sche Verf. auch mit dessen Verbesserung (Z. f. angew. Ch. **1898**. 313; C. **98**. I. 1077) in den systematischen Gang der Kautschukanalyse nicht einfügen. Während unvulkanisierte, schwach vulkanisierte u. wenig beschwerte Kautschukwaren ll. in sd. Nitrobenzol sind, l. sich harter Gummi nicht völlig, noch kann man aus stark beschwerten Weichgummiwaren den gesamten Kautschuk herauslösen, wozu noch die unüberwindlichen Hindernisse der Filtration kommen. Das Verf. ist nur für Einzelfälle gut brauchbar. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 802—4. 22/8. [Juli.] Berlin.) WOY.

Technische Chemie.

A. Granger, *Keramik und Glasfabrikation*. Vf. giebt Tabellen über die Schmelzbarkeit und den Erweichungspunkt, sowie über die Temperaturgrenzen, bei welchen plötzlich abgekühltes Glas Spannungserscheinungen zeigt, resp. bei welchen die Spannung wieder aufgehoben wird. Im Anschluſs daran folgen Rezepte für Herstellung von farbigen Gläsern, sowie Analysen von verschiedenen Gläsern. (Mon. scient. [4] **13**. II. 541—51. August.) MUHLERT.

P. Süss, *Zusammensetzung sogenannter alkoholfreier Weine.* Die alkoholfreien Traubenweine der Gesellschaft „Nektar" in Worms haben den Charakter pasteurisierter Moste, dürften also, streng genommen, gar nicht als „Wein" bezeichnet werden, da zur Entstehung von Wein eine alkoh. Gärung Voraussetzung ist. Ein Weifswein hatte D^{15}. 1,0588, A. und Glycerin in Spuren, 15,416 g Extrakt, 0,348 g Asche, 0,029 g P_2O_5, 0,892 g freie S. als Weins., 0,006 g flüchtige S. als Essigs., 11,59 g Traubenzucker vor, 11,51 g nach der Inversion, 0,117 g Gesamtstickstoff. Ein Rotwein zeigte D^{15}. 1,0525, A. und Glycerin nur in Spuren, 13,568 g Extrakt, 0,360 g Asche, 0,025 g P_2O_5, 1,065 g freie S., 0,046 g flüchtige S., 0,76 g Traubenzucker vor, 9,69 g nach der Inversion, 0,108 g Gesamtstickstoff. Die Zus. der Weine wechselt naturgemäfs. (Pharm. Centr.-H. **40**. 529—30. 31/8. Hyg. Inst. d. Kgl. techn. Hochschule. Dresden.) Woy.

G. Lunge, *Über das Dellwik'sche Wassergasverfahren.* Der Vf. hat den Prozefs bei der Darst. von Wassergas nach obigem Verf. in der Warsteiner Hütte studiert, bei welchem eine erheblich gröfsere Ausbeute erzielt wird. Die Bedingungen für letztere liegen in der Verbrennung des C beim Aufblasen zu CO_2, wodurch nach Überschlagsrechnungen eine viermal so grofse Anzahl Kalorien erzeugt wird, und somit die Rk. $C + H_2O = CO + H_2$, welche mehr Wärme verbraucht, als die Umsetzung $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$, stattfinden kann. Es werden auf diese Weise pro Kilogramm Koks 2,5 cbm Wassergas gewonnen. Dieses Resultat wird nicht durch eine besondere Konstruktion der Öfen erreicht, sondern ist darauf zurückzuführen, dafs während des Aufblasens das Gebläse mit viel höherem Druckunterschied betrieben wird. Die Erklärung für die B. von CO_2 an Stelle der Rk. $C + O = CO$, welche bei gewöhnlichem Druck vorwiegend stattfindet, liegt in der Erhöhung des Partialdruckes des Sauerstoffs, wodurch die Dissociation von CO_2 in CO u. O vermindert wird. Die Erhöhung des Brennwertes des Brennmaterials von 45% auf 80% sichert dem Verf. eine ausgedehnte Anwendung auch als Heizgas, da dem höheren Gehalt an CO unschwer zu begegnen sein dürfte. (J. f. Gasbel. **42**. 593—97. 2/9. Zürich.) Böttger.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Organische Verbindungen, verschiedene. **Lorenz**, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung eines das Antitoxin des Blutserums gegen Rotlauf immunisierter Schweine enthaltenden Dauerpräparates.* Das Blutserum gegen Rotlauf immunisierter Schweine wird zuerst mit einer bestimmten Menge konzsentrierter Chlorcalciumlösung und dann mit Ammoniumsulfat in solcher Menge versetzt, dafs einige der ferneren Präparation im Wege stehende Substanzen, jedoch noch keine Antitoxine, ausgefällt werden. Aus dem vom Nd. befreiten Filtrate fallen auf abermaligen Zusatz von Ammoniumsulfat die Antitoxine nebst einigen Eiweifskörpern nieder. Dieser zweite Nd. wird durch öfter wiederholtes Auflösen in W. und Ausfällen mittels Ammoniumsulfats gereinigt und auf Thontellern getrocknet. Alsdann wird er unter Zusatz von W., salicylsaurem Natrium, Glycerin, Soda und Carbols. in einer Trommelzentrifuge, an deren Wand die unl. Stoffe des Gemisches sich absetzen, zentrifugiert. Nachdem die spezifisch leichteren Teile an die Oberfläche getreten sind, wird die antitoxinhaltige Fl. unter diesen Substanzen abgezogen. Das so erhaltene Präparat soll zur Immunisierung von Schweinen gegen Rotlauf, bezw. zur Heilung der an dieser Krankheit leidenden Tiere Verwendung finden. (Patentbl. **20**. 524. DRP. 103588. 13/6. 97.)

Lepetit, Dollfus und **Gansser**, Mailand, *Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Gerbextrakten unter Entfärbung derselben.* Das Verfahren ist eine Ausführungsform des durch Patent 91603 geschützten zur Darstellung von ll. Gerbextrakten aus Quebracho-, Hemlock- und Fichtenextrakten und beruht auf der Behandlung der letzteren mit alkal. reagierenden Zusätzen mit oder ohne Zufuhr von Sulfiten in der Hitze. (Patentbl. **20**. 553. DRP. 103725. 30/6. 97. I. Zus. zu 91603. 21/4. 96.; vgl. C. **97**. II. 160.)

Zündwaren. **Max Retemeyer**, Berlin, *Zündband.* Ungiftige Amorcen sind im allgemeinen für Zündbänder, die zum Entzünden geschlossener Laternen dienen sollen, nicht geeignet, weil sie die Entzündung nicht mit Sicherheit bewirken. Deshalb wird bei dem vorliegenden Zündband neben den (nicht giftigen) Zündamorcen eine zweite Reihe von phosphorhaltigen Amorcen angeordnet, auf welchen aus einzelnen Fasern bestehende Dochte befestigt sind, die seitlich über das Zündband hinaustreten. Beim Anreifsen wird die Entzündung der Amorcen auf den leicht brennbaren Docht u. von diesem auf den Lampendocht übertragen. (Patentbl. **20**. 516. DRP. 103315. 7/8. 98.)

Louis Braly, Lyon, *Phosphorfreie Zündmasse für Streichhölzchen.* Die phosphorfreie Zündmasse besteht hauptsächlich aus chlorsaurem Kali, dem Kochsalz und Calciummonosulfid zugesetzt sind. Das Calciummonosulfid soll den gewöhnlichen Schwefel bei der Fabrikation phosphorfreier Zündhölzchen ersetzen, während das zugesetzte Chlornatrium dazu dienen soll, dem Zündköpfchen diejenige dauernde Elastizität zu verleihen, welche zur Beseitigung der Sprödigkeit erforderlich ist; letztere verhindert bekanntlich das leichte Anreiben des Streichhölzchens an einer sehr rauhen Fläche und dadurch das Entzünden der Masse. (Patentbl. **20**. 531. DRP. 103517. 7/4. 97.)

Charles Henry, Paris, *Blitzlichtpulver.* Zur Beseitigung des Rauches wird das gut pulverisierte Magnesiumpulver mit Bariumsuperoxyd vermischt. Dasselbe liefert dem Magnesium den für die Verbrennung nötigen Sauerstoff, und indem es selbst weifsglühend wird, trägt es noch wesentlich zur Helligkeit des Magnesiumlichtes bei. Überdies wird dieser Körper mit der Hitze weicher und bildet eine schwammige M., welche die produzierte Magnesia durch Zusammenbacken fixiert und den gewöhnlichen Rauch durch Körperchen ersetzt, welche mit einer gewissen Schnelligkeit zu Boden fallen. Um diese Bedingungen zu erfüllen, wird gleichzeitig eine reduzierende Atmosphäre durch Zusatz eines geeigneten Körpers wie z. B. Kollodium oder gut gereinigtes Petroleum erzeugt. (Patentbl. **20**. 531. DRP. 103518. 27/2. 98.)

Photographie, Reproduktion. Frau **Ada C. Eastman**, Chicago, *Registermarken für mehrfarbige Aufnahmeraster zur Herstellung farbiger Photographien.* Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von in den Farben des aufzunehmenden Gegenstandes erscheinenden Photographien mit Hilfe eines dreifarbigen Rasters. Bei diesem Verf. kommt ein Raster mit sehr feinen, aneinander stofsenden roten, grünen und blauen Linien zur Anwendung, mit Hilfe dessen eine photographische Aufnahme des farbigen Objektes gemacht wird. Soll nun nach diesem Verf. ein farbiges Diapositiv hergestellt werden, so kopiert man das Negativ auf eine Positivplatte, bringt diese mit dem Raster in richtiger Weise zur Berührung und betrachtet beide im durchfallenden Licht. Soll dagegen ein buntes Papierbild hergestellt werden, so wird von dem erhaltenen Negativ ein unverrückbares Positiv auf einem Positivpapier erzeugt, auf welchem sich unterhalb der lichtempfindlichen Schicht eine genaue gleiche Farbenrastrierung wie diejenige des Aufnahmerasters befindet. Besonders bei dem zweiten Verf. ist ein genaues Registerhalten erforderlich. Dies wird gemäfs vorliegender Erfindung dadurch ermöglicht, dafs der mehrfarbige Aufnahmeraster an einer geeigneten Stelle eine Registermarke erhält, welche von den Farbenlinien des Rasters selbst gebildet ist. Zu diesem Zweck werden auf dem Aufnahmeraster, in dem Gebiet der Registermarken, Farbenlinien einer einzigen Art ganz oder zum Teil verdunkelt und die beiden anderen Arten Farbenlinien farblos und durchsichtig gemacht. Es sei etwa statt der ersten grünen und blauen Linie nur je eine durchsichtige und statt der ersten roten eine undurchsichtige Linie vorhanden, so wird im Negativ unter den beiden ersten Linien vollkommene, unter der dritten gar keine Deckung vorhanden sein. Legt man nun das Negativ zum Zwecke des Kopierens auf das farbig rastrierte Positivpapier, und hat man es dabei zufällig so getroffen, dafs die Rasterstreifen des Papiers der Lage des Farbenrasters bei der Aufnahme

genau entsprechen, so wird die erste grüne und blaue Linie des Papierrasters unsichtbar sein, da sie durch die schwarze Deckung des Negativs nicht durchscheinen kann. Dagegen wird die erste rote Linie über die ganze Länge des Bildes deutlich als rot sichtbar sein. Hierdurch erhält man ein Mittel zur richtigen Registerhaltung. Man verschiebt nämlich einfach das Negativ auf dem Papier so lange, bis die gedachte Linie des Negativs wirklich einfarbig rot erscheint, und ist dann sicher, dafs auf der ganzen Fläche des Bildes Rasterübereinstimmung herrscht.

Statt nur die ersten drei Linien des Farbenrasters derart zu behandeln, kann man dies natürlich auf eine ganze Reihe von Linien ausdehnen, so dafs man statt einer einfachen Linie eine ganze Fläche als Registermarke erhält. Dafür braucht aber diese Marke sich nicht über die ganze Länge des Rasters zu erstrecken, sondern kann irgendwo in einer Ecke angebracht sein. Auch braucht man die roten Linien nicht ganz undurchsichtig zu machen. Endlich kann man auch je zwei Linien verdunkeln und die dritte durchsichtig machen oder stehen lassen u. s. w. (Patentbl. **20**. 510. DRP. 103311. 9/6. 96.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Gelatinereliefbildern.* In derselben Weise wie Ammoniumpersulfat aus einem in Gelatine eingebetteten Silberbild die silberhaltigen Stellen herauslöst, thut dies auch schwach angesäuertes Wasserstoffsuperoxyd, nur zuverlässiger. Durch Herauslösung aller belichteten Teile erhält man ein für photo-mechanische Zwecke brauchbares Gelatinerelief. (Patentbl. **20**. 511. DRP. 103516. 14/10. 98.)

Farbstoffe. **Leopold Cassella & Co.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfosäure.* Bei den im Anspruch des Haupt-Patentes angeführten Anwendungsformen des dort geschützten Verf. sind als Endkomponente m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin genannt. Die weitere Unters. hat ergeben, dafs diese Basen in vielen Fällen vorteilhaft durch ihre Monoazo-Derivate (Chrysoïdine) ersetzt werden können. Durch die auf solche Weise bewerkstelligte Einführung weiterer, gewissermafsen seitlicher Azogruppen wird eine Steigerung der Deckkraft hervorgerufen. Ferner bietet sich noch der Vorteil, dafs durch geeignete Auswahl der Chrysoïdine, bezw. des mit dem m-Diamin verbundenen Azorestes den Endprodukten bessere Löslichkeit und sogar neue Färbeeigenschaften verliehen werden können. Verwendet man z. B. sulfierte Chrysoïdine (aus diazotierter Sulfanils., Naphtions., Amidonaphtolsulfos. etc. und m-Phenylendiamin), so erhält man wesentlich leichter l. Produkte, als bei Anwendung des m-Diamins selbst; nimmt man andererseits z. B. Carbonss. des Chrysoïdins (aus diazotierter Diazosalicyls. etc. und m-Phenylendiamin), so entstehen Farbstoffe, welche sich mit Chrombeizen vollkommen waschecht fixieren lassen. Während bei der erwähnten Neuerung eine Verschiebung der Nüancen nach tiefschwarz beobachtet wurde, führte eine anderweite Substitution der genannten Metadiamine zu Farbstoffen von mehr blauschwarzen Tönen. Als Endkomponenten von derartiger Wirkung ergaben sich m-Xylylendiamin und m-Diamidophenoläther. Insbesondere die Derivate, welche mit Hilfe dieses Alkyloxy-Metaphenylendiamins gewonnen wurden, zeigen die Eigenschaft, durch Kupferoxydsalze unter gleichzeitiger Steigerung der Lichtechtheit ausgezeichnet fixiert zu werden. Die Herstellung der neuen Farbstoffe geschieht entsprechend den in den Patentschriften 86110 u. 102896 gegebenen Vorschriften. (Pbl. **20**. 503. DRP. 103511. 21/1. 96.; III. Zus.-Pat. 86110. 29/4. 94., — vgl. II. Zus.-Pat. 101896; C. **99**. II. 328.*)

Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co., Mühlheim a. M., *Verfahren zur Darstellung blauer basischer Farbstoffe.* Statt des im Patent 62367 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. Ref. 657 und C. **92**. II. 384) verwendeten Dimethyl-m-amidokresols wird hier sein Kondensationsprodukt mit Formaldehyd, das Tetramethyldiamidodioxyditolylmethan mit Chinondichlorimid oder Nitrosodimethylanilin-, bezw. Nitrosodiäthylanilin- oder Benzolazodimethylanilinsalzen und einem geeigneten Lösungs- oder Verteilungsmittel in der Wärme kondensiert. Der so erhaltene Farbstoff stimmt in seinem Verhalten gegen W., konz. Salzs. oder Schwefels., Natronlauge, sowie in seinen Färbeeigenschaften mit dem entsprechenden Farbstoff des Patentes 62367 überein. Die Reaktion mufs also so verlaufen, dafs bei der Einw. von Nitrosodimethylanilin auf das Kondensationsprod. von Dimethyl-m-amidokresol und Formaldehyd der Al-

* Frühere Zusatz-Patente 102317 und 102896.

dehydrest wieder abgespalten wird. Zur Darst. des erforderlichen Kondensationsprod. z. B. Formaldehyd und Dimethyl-m-amidokresol, werden 30 kg Dimethyl-m-amidokresol mit 300 l W. und 24 kg Natronlauge von 40° B. gelöst und die Lsg. mit 7,6 kg Formaldehyd von 40% versetzt. Die Lsg. wird zum Kochen erhitzt, bis der Formaldehydgeruch verschwunden ist, filtriert und mit Essigs. bei 30° C. neutralisiert. Dabei fällt das Kondensationsprod. als weißer Nd. aus. (Patentbl. **20**. 521. DRP. 103645. 21/11. 97.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Amidophenolen und Chlorschwefel.* Durch Erhitzen von Amidophenolen mit Chlorschwefel (S_2Cl_2 oder auch chlorhaltigere Prod. wie SCl_2) auf ca. 70° entstehen Zwischenprodd., welche beim weiteren Erhitzen auf 190—200° unter Salzsäureentwickelung in Farbstoffe übergehen. Man erhält so aus p-Amidophenol tief blauschwarze, aus o- und m-Aminophenol braunschwarze, aus p-Amido-o-kresol schwarze, aus p-Oxydiphenylamin braunviolette Farbstoffe. Die Farbstoffe sind durchaus verschieden von den Körpern, die man durch Einw. von Schwefel bei Ggw. von Alkalien oder Ammoniak auf Amidophenole erhalten hat. Sie haben im Gegensatz zu diesen basische Eigenschaften und lösen sich in starken SS. Sie sind ferner bedeutend intensiver, und die Färbungen reiben nicht ab. Auch lassen sie sich im Gegensatz zu den bekannten Farhkörpern in Sulfoss. überführen. (Patentbl. **20**. 522. DRP. 103646. 8/10. 97.)

W. Epstein, Griesheim bei Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines braunen Azofarbstoffes aus der Diazoazoverbindung des m-Phenylendiamins.* In der Patentschrift 46375 (vergleiche Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. Ref. 173) werden Azofarbstoffe beschrieben, die aus den Diazoverbindungen des Phenylenbrauns mit m-Phenylendiamin, bezw. m-Toluylendiamin hergestellt werden. Dieselben haben irgend welche Bedeutung nicht erlangt. Gleichwohl kann man wertvolle braune Azofarbstoffe aus der Diazoazoverb. des m-Phenylendiamins erhalten, wenn man die unter ganz bestimmten Bedingungen erhaltene Diazolsg. mit Amidonaphtolsulfos. G. umsetzt. Dieser Farbstoff zeigt die ganz besonders wertvolle Eigenschaft, die Halbwolle sehr gleichmäßig anzufärben und nach dem Entwickeln mit den üblichen Entwicklern nicht mehr in's Weiß zu bluten. Mit dem Farbstoff des Patentes 72395 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 225 und C. **94**. I. 488) aus Triamidoazobenzol und Amidonaphtolsulfos. G hat der erhaltene Farbstoff nichts gemein.

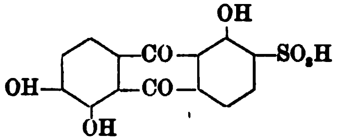
Während nämlich der aus Triamidoazobenzol (p-Amidobenzol-azo-m-phenylendiamin) und Amidonaphtolsulfos. G dargestellte Farbstoff eine graublaue Nüance besitzt, die durch das Entwickeln mit β-Naphtol nur wenig an Tiefe zunimmt, zeigt der nach dem folgenden Verf. aus der Diazoazoverb. des m-Phenylendiamins und Amidonaphtolsulfos. G erhaltene Farbstoff überraschenderweise ein gelbstichiges Braun, das nach dem Entwickeln mit β-Naphtol bedeutend an Kraft gewonnen hat und mit den besten bekannten braunen Halbwollazofarbstoffen den Vergleich aushalten kann. Dieses Resultat ist indessen nur bei genauer Befolgung der folgenden Diazotierungsvorschrift des m-Phenylendiamins zu erreichen: Eine Mischung von 600 l Wasser und 55 kg Salzs. wird durch Eiszusatz auf 0° abgekühlt; dann läßt man unter gutem Rühren eine auf 0° gekühlte Lsg. von 10,8 kg m-Phenylendiamin und 10,4 kg Nitrit in 5000 l W. zulaufen. Nach 15 Minuten läßt man diese Diazolsg. in eine Lsg. von 26 kg Amidonaphtolsulfos. G und 60 kg Soda in 800 l W. umlaufen. Der Farbstoff bildet sich sofort. Nach mehrstündigem Rühren erwärmt man auf 60 bis 70° und salzt aus. In W. ist der Farbstoff mit rotbrauner Farbe ll. Diese Lsg. läßt auf Zusatz von verd. Mineralss. oder Essigs. rotbraune Flocken fallen. Ammoniak bewirkt keine Änderung der Farbe. In konz. Schwefels. löst sich der Farbstoff mit violettbrauner Farbe, die Lsg. wird beim Verdünnen mit W. rotbraun, wobei der Farbstoff ausfällt. Der Farbstoff färbt auf Baumwolle und Halbwolle ein sattes Gelbbraun. (Patenbl. **20**. 522. DRP. 103660. 29/1. 98.)

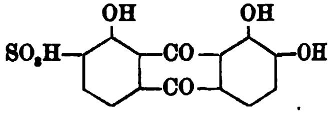
W. Epstein, Griesheim bei Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines braunen Azofarbstoffes aus der Diazoazoverbindung des m-Toluylendiamins.* Zu einem ganz ähnlichen Farbstoffe wie nach Patent 103660 (vgl. vorst.) gelangt man, wenn man von der unter wesentlich gleichen Bedingungen wie dort erhaltenen Diazoverb. des m-Toluylendiamins ausgeht und dieselbe ebenfalls mit Amidonaphtolsulfos. G umsetzt. In seinen Eigenschaften stimmt der so erhaltene Farbstoff mit dem aus der Diazoazoverb. des m-Phenylendiamins und Amidonaphtolsulfos. G erhaltenen völlig

überein, nur ist die Nüance etwas röter. Die direkten Färbungen haben ungefähr den Echtheitsgrad des Diaminbraun M. Ganz wesentlich echter werden die Färbungen durch Diazotieren und Entwickeln mit m-Phenylendiamin oder β-Naphtol. Auch die Nachbehandlung mit Diazonitrobenzolchlorid bewirkt bedeutende Steigerung des Echtheitsgrades, ohne gerade die Nüance wesentlich zu beeinflussen.

Der Farbstoff stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, das mit dunkelroter Farbe in W. l. ist. Zusatz von Essigs. oder verd. Minerals. bewirkt flockige Fällung, Ammoniak ändert die Farbe nicht. In konz. Schwefels. löst sich der Farbstoff mit hyazintroter Farbe. Beim Verd. der Lsg. mit W. erfolgt flockige Fällung des Farbstoffes. Derselbe färbt auf Baumwolle und Halbwolle ein schönes Rotbraun. (Patentbl. **20**. 536. DRP. 103685. 29/1. 98.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Trioxyanthrachinonsulfosäuren.* Durch Verschmelzen der im Patent 96364 (vgl. C. **98**. I. 1256) beschriebenen Anthrarufindisulfos. und der im Patent 100136 (vgl. C. **99**. I. 655) beschriebenen Chrysazindisulfos. mit Alkalien erhält man die Oxyanthrarufinsulfos. (I.), bezw. Oxychrysazinsulfos. (II.)

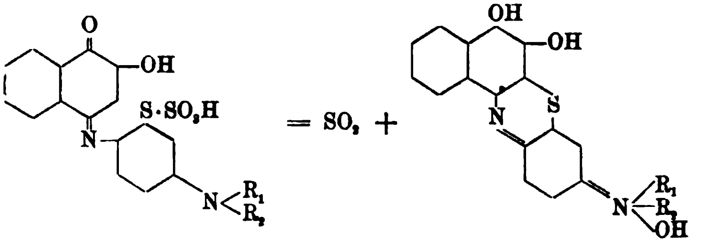
I. 

II. 

Die neuen Produkte sind nicht nur als Farbstoffe verwendbar, sie besitzen auch dadurch einen hohen technischen Wert, dafs sie beim Verschmelzen mit Alkalien leicht und glatt in neue wertvolle Farbstoffe, die entsprechenden Tetraoxyanthrachinone, übergehen. (Patentbl. **20**. 536. DRP. 103686. 27/5. 98.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Safraninen.* Die nach dem Patent 102458 (Seite 504) darstellbaren Aposafraninsulfoss. gehen durch Behandlung mit Ammoniak oder primären Aminen leicht in Safranine über. Die Sulfogruppe wird dabei gegen das Amin ausgetauscht, indem sich schweflige S. abspaltet. Es entstehen nach diesem Verf. Safranine, die mit den nach dem Verf. des Patentes 97118 (vgl. C. **98**. II. 587) u. der Zusatzpatente auf anderem Wege erhältlichen identisch sind. (Pbl. **20**. 536. DRP. 103687. 5/7. 98.)

Färben. **Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, Basel, *Verf. zur Überführung von Oxy- und Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren in die Chromlacke von Thiazinfarbstoffen.* Druckt man die aus 1·2-Naphtochinon-4-sulfos. und unsymmetrisch substituierten p-Phenylendiaminthiosulfoss. entstehenden Oxyindophenolthiosulfoss. bei Gegenwart von Chrombeizen mit oder ohne Essigs. auf die Faser, am besten auf Baumwolle, und dämpft bei $^1/_2$ Atmosphäre Überdruck, so entsteht der Chromlack des entsprechenden Thiazinfarbstoffes Die B. des Farbstoffes erfolgt im Sinne der allgemeinen Gleichung:



Der Farbstoff wird hierbei im Entstehungszustand in seinen unl., waschechten, säure- und alkalibeständigen Chromlack übergeführt und als solcher direkt auf der Faser fixiert. Das Verf. ist ausführbar mit den aus 1·2-Naphtochinon-4-monosulfos. und den Thiosulfoss. des p-Amidodimethylanilins, p-Amidodiäthylanilins, der p-Amidomethylbenzylanilinsulfos. und der p-Amidoäthylbenzylanilinsulfos. entstehenden Oxy- und Sulfooxyindophenolthiosulfoss. (Patentbl. **20**. 518. DRP. 103574. 31/12. 93.)

Schlufs der Redaktion: den 11. Sept. 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 14. 4. Oktober.

Anorganische Chemie.

P. Lebeau, *Über die Darstellung und die Eigenschaften des Calciumarsenids.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 769—73. 5/9. — C. **99**. I. 408.) HESSE.

J. Weisberg, *Beobachtungen über die Löslichkeit des Kalkes in Wasser und in zuckerhaltigen Flüssigkeiten.* Gelegentlich der früheren Unters. (Bl. de l'assoc. des chim. du sucrerie **16**. Nr. 2. 3. 4. und 5; C. **98**. II. 1223) hat Vf. einige neue Beobachtungen über die Löslichkeit des Kalkes in zuckerhaltigen Fll. gemacht. Dieselben sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Erste Serie (bei 16—17° C.)		Zweite Serie (bei 15° C.), der Überschufs an Kalk ist gröfser als in der ersten Serie	
Gramme Zucker in 100 ccm Lsg.	Gramme Kalk (CaO) in Lsg. pro 100 g Zucker	Gramme Zucker in 100 ccm Lsg.	Gramme Kalk (CaO) in Lsg. pro 100 g Zucker
0·7814	37·9	0·625	71·6
0·912	32·3	0·964	53·4
1·400	30·5	—	—
1·693	28·9	—	—
—	—	2·084	36·0
—	—	3·028	32·3
—	—	3·451	31·7
4·754	27·7	4·168	30·2
—	—	4·880	28·7
5·73	27·1	5·73	28·3
—	—	6·12	27·4
—	—	6·25	27·7
—	—	6·51	27·5
—	—	7·55	27·9
—	—	8·20	27·3
10·159	27·5	—	—
11·20	27·2	—	—
12·50	27·3	—	—
13·93	27·9	—	—
14·487	27·5	—	—
16·41	28·0	—	—

Aufser dieser Tabelle enthält die Arbeit noch die Tabelle von HERZFELD über die Löslichkeit des Kalkes in W. u. die Tabellen von BERTHELOT, PELIGOT, PETIT und SCHATTEN über die Löslichkeit des Kalkes in zuckerhaltigen Fll.

Aus seinen Unterss. folgert der Vf., dafs die Löslichkeit des Kalkes in zuckerhaltigen Fll. erheblich gröfser ist, als man nach den Unterss. obiger Forscher annehmen sollte. Die Verss. des Vf.'s zeigen aber ferner, dafs 1. eine zuckerreichere Fl. mehr Kalk löst, als eine zuckerärmere, dafs aber 2. die von 100 g Zucker gel. Menge Kalk bei einer zuckerärmeren Fl. gröfser ist, als bei einer zuckerreicheren Fl.

Letzterer Punkt ist mit den Angaben von Peligot und Petit im Widerspruch und mit den Angaben von Berthelot in Übereinstimmung. Aus den Zahlen von Schatten kann eine Schlufsfolgerung nicht gemacht werden. Die neuen Unterss. des Vf.'s haben frühere Verss. des Vf.'s und von Herzfeld und Loiseau bestätigt, welche dargelegt haben, dafs der Kalk im wasserfreien Zustande in zuckerhaltigen Fll. löslicher ist, als in der Form von Kalkhydrat oder Kalkmilch. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 773—76. 5/9.) Hesse.

Jon Sarghel, *Über die Elektrolyse der Bromide der Erdalkalien.* Der Vf. hat bei Ermittelung des Einflusses der verschiedenen Verhältnisse der Konzentration, Stromdichte, Temperatur, Zeit und Alkalität auf den Vorgang der Elektrolyse von Ca, Mg und $BaBr_2$-Lsgg. ohne Diaphragma Beobachtungen gemacht, die eine komplizierte Abhängigkeit des Verlaufes von den einzelnen Faktoren erkennen lassen. Die Mengen des gebildeten Bromats und Hypobromits wurden durch Oxydation von HJ zu J u. Titrieren des letzteren, diejenigen des Hypobromits allein durch Oxydation bekannter Mengen arseniger S. ermittelt und mit der durch die Zelle geschickten Strommenge verglichen. — Bei konstanter Anfangskonzentration, Stromdichte = 0,07 Ampère, wird die Gesamtausbeute durch Erhöhung der Temperatur bis zu einem Maximum gesteigert, darüber — bei 10%ig. $CaBr_2$-Lsgg. 75° — nimmt die Reduktion zu, Br wird abgeschieden, die Ausbeute fällt. Bei niedrigerer Temperatur tritt vermehrte Hypobromitbildung und vermehrte Reduktion ein. In 20%ig. Lsgg. sind bei sonst gleichen Bedingungen die Gesamtausbeuten kleiner, die Reduktion ist beträchtlicher. Der Einflufs der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden ist für die Begünstigung der einen oder der anderen Rk. von erheblicher Bedeutung. Kathoden mit glatter Oberfläche begünstigen die Hypobromitbildung, solche mit rauher Oberfläche, an denen das ausfallende Hydroxyd haften bleibt, die Bromatbildung. Bei Verwendung jener nimmt während des Vorganges die Ausbeute ab, im anderen Falle zu. — Bei höherer Stromdichte (0,14 Ampère pro qcm) ist die Ausbeute durchgängig kleiner, die Bildung von Hypobromit wird stark vermehrt, die Reduktion steigt während des Vers. — Erhöhung der Anodenstromdichte scheint eine Verschiebung des Maximums der Ausbeute nach niederen Temperaturen zur Folge zu haben, die Ausbeuten sind niedriger, als bei gleicher Konz. und kleinerer Dichte. Diejenigen bei 20%ig. Lsgg. sind jedoch höher, als bei 10%ig. — Zusatz von Alkali steigert die Ausbeute an Hypobromit, sowie den Reduktionswert, während die Endausbeute fällt. Aus einer interessanten Gegenüberstellung von Verss., welche unter gleichen Bedingungen einerseits mit $CaBr_2$, andererseits mit KBr unternommen wurden, ergiebt sich bei $CaBr_2$ während des Versuches Zunahme der Ausbeute, Abnahme der Wasserzersetzung und des Reduktionswertes, während beim KBr die Verhältnisse im wesentlichen umgekehrt liegen. Das Ergebnis ist: die Elektrolyse von $CaBr_2$ führt zu Laugen, deren Gehalt an Hypobromit verschwindend ist, während im Falle des KBr fast ausschliefslich Hypobromit entsteht.

Für Magnesiumbromid wäre wegen der geringeren Löslichkeit des Hydroxyds eine höhere Endausbeute zu erwarten gewesen. Thatsächlich trifft das Gegenteil zu. Die Erhöhung der Temperatur hat auch hier eine Erhöhung der Ausbeute zur Folge. Bei höherer Stromdichte sind Reduktion und Wasserzers. kleiner, demgemäfs die Ausbeute gröfser. Gröfsere Anodenstromdichte führt zu höherer Gesamtausbeute, ebensowie durch Vermehrung der Kathodenstromdichte die Reduktion herabgedrückt wird. Freies Alkali hat nur in dem Betrage eine günstige Wirkung, als es notwendig ist, um das in der Lsg. befindliche freie Br zu binden. Bariumbromid steht in seinem Verhalten zwischen Ca- und K-Bromid. Die Ausbeute sinkt anfangs bis zu einem bestimmten Betrage, ohne sich dann noch erheblich zu ändern. Ebenso verhält es sich mit der Wasserzers., während der Reduktionswert ansteigt. Der Ein-

flufs der Temperatur auf das Verhältnis der Hypobromit- und Bromatbildung wird wohl durch andere Bedingungen überdeckt u. ist aus den angegebenen Verss. nicht deutlich zu erkennen. Auf die Wiedergabe der Erwägungen des Vf.'s über die Erklärung des Vorwiegens der einen oder der anderen Rk. kann verzichtet werden. (Z. f. Elektrochemie **6**. 149—58. u. 173—88. 12/9. u. 19/9.) BÖTTGER.

Leo Arons, *Über die direkte Verbindung von Aluminium und Stickstoff im elektrischen Lichtbogen.* Der Vf. berichtet über Veränderungen, welche er an der Oberfläche von Elektroden aus Pt, Zn, Cu, Sn, Pb, Fe u. Cd beobachtet hat, wenn zwischen denselben ein Lichtbogen in einer Atmosphäre von Stickstoff erzeugt wird, und welche er auf Nitridbildung zurückführt. In besonders reichlichem Betrage scheint dies beim Aluminium einzutreten, welches mit dem grauschwarzen Nitrid bedeckt ist. Dasselbe ist in W. nicht l. u. entwickelt mit KOH Ammoniak. Beim Silber tritt eine Erscheinung, welche mit Nitridbildung in Zusammenhang zu bringen wäre, nicht auf. Der Vf. weist auf die Bedeutung der möglichen Bindung von atmosphärischem Stickstoff, auf die Analogie mit der von BERTHELOT gefundenen B. von Acetylen und auf die Beachtung des Einflusses des Stickstoffs bei Vorgängen in der atmosphärischen Luft hin. (Naturw. Rundsch. **14**. 453—54. Berlin.) BÖTTGER.

G. Arth, *Über die Auflösung einer Eisenanode in einer Lösung von Natriumacetat u. Essigsäure.* Mittels eines Platindrahtes wird ein 50 mm langer, 12—15 mm breiter und 2 mm dicker reiner Eisenstreifen im Inneren eines gleichhohen Platincylinders von 35 mm Durchmesser aufgehangen. Das Ganze wird in ein Becherglas von 15 cm Höhe getaucht, welches mit einer Lsg. von 50 g Na-Acetat und 50 g Eg. in 1 l W. gefüllt ist. Verbindet man den Eisenstreifen mit dem positiven und den Platincylinder mit dem negativen Pol einer Akkumulatorenbatterie, so löst das Eisen sich bald auf. Vf. beschreibt noch eingehender die bei diesem Vers. unter Anwendung verschiedener Stromstärken auftretenden Erscheinungen. Bei schwachem Strom geht das Eisen als zweiwertiges Element in Lsg., während bei stärkeren Strömen es auch als dreiwertiges Element gel. wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 766—68. 5/9. Nancy. Chem. Inst.) HESSE.

Georg Kassner, *Untersuchungen über die Orthoplumbate der Erdalkalien. III. Eine neue höhere Oxydationsstufe des Bleies.* Das nach den Methoden von GRÜTZNER und HÖHNEL (Arch. der Pharm. **233**. 514; C. **95**. II. 993) auf nassem Wege gewonnene, 4 H_2O enthaltende Calciummetaplumbat, $CaPbO_3 + 4H_2O$, verliert beim Erhitzen bis 300° ca. $^3/_4$ seines Wassergehaltes. Erhitzt man es auf ca. 250° in einem reinen Luftstrom, so entsteht eine höhere, vermutlich an Kalk gebundene Oxydationsstufe des Bleies, Pb_2O_5, die noch nicht rein dargestellt werden konnte, u. die bei einer wesentlich über 300° liegenden Temperatur wieder zerstört wird. Dieses Pb_2O_5 hat die Eigenschaften einer S. (Überbleis., Perbleis.), seine Salze heifsen *Perplumbate.* Vf. schlägt für das Pb_2O_5 den Namen *Bleisuperoxyd* (PbO_2 müfste dann als *Bleidioxyd* bezeichnet werden) oder *Bleipentoxyd* vor. (Arch. der Pharm. **237**. 409—26. 31/8. [2/7.] Münster. Pharm.-chem. Inst. d. Akad.) v. SODEN.

William Robert Lang und **Albert Rigaut**, *Die Zusammensetzung und Dissociationsspannung des Hexammoniakkadmiumchlorids.* (J. Chem. Soc. London **75**. 883—87. September. Glasgow. Chemistry Department. University. — C. **99**. II. 520.) POSNER.

U. Antony und **A. Lucchesi**, *Beitrag zum Studium des Ruthens und seiner Verbindungen. Über das Chlorkaliumruthenat.* (Vgl. S. 472.) Zu seiner Darst. erhitzt man in einer Silberschale zum Schmelzen 6 Tle. KOH mit 1 Tl. metallischem, pulverförmigem Ruthen und fügt allmählich KCl hinzu, bis alles Ruthen gelöst ist.

Schliefslich erhält man das Chlorkaliruthenat in Form eines rotbraunen Pulvers, bestehend aus sehr feinen Krystallen, etwas l. in k. W., aber unl. bei Ggw. von KCl, in w. W. l. unter teilweiser Zers. Die Analysen bestätigen seine Zus. zu K_2RuCl_6. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 82—84. 2/9. [10/7.] Chem. Univ.-Lab. Pisa.) Roth.

Organische Chemie.

N. Caro, *Über Reinigung des Acetylens.* In Fortsetzung der Auseinandersetzungen über dieses technische Problem (s. Ullmann und Goldberg, S. 19) hebt der Vf. hervor, dafs die Wirksamkeit der verschiedenen Reinigungsmittel in hohem Mafse von der Zus. des Gases abhängt. So erklärt sich die Verschiedenheit der Ergebnisse der Unterss. des Vf.'s u. von Ullmann dadurch, dafs letzterer mit einem Gas arbeitete, welches fast frei von H_2S war und nur S in Form organischer Verbb. enthielt. Die Behauptung, dafs $2^0/_0$ Chromsäurelsg. reinigt, sowie dafs eine saure Cuprochloridlsg. organische Schwefelverbb. absorbiert, wenn diese in geringer Menge vorhanden sind, hält der Vf. aufrecht. (J. f. Gasbel. **42**. 616—17. 9/9.) Böttger.

Fr. Ullmann, *Erwiderung.* Der Vf. hebt in Entgegnung der Mitteilung von Caro (s. vorstehendes Ref.) hervor, dafs sich seine Verss. (S. 19) auf Acetylen beziehen, welches frei von H_2S ist, und hält seine diesbezüglichen Angaben aufrecht. (J. f. Gasbel. **42**. 617—18. 9/9. Fürth.) Böttger.

H. Klinger, *Zur Geschichte der Thioacetaldehyde.* Der Vf. weist zunächst darauf hin, dafs der von Autenrieth u. Wolff (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1375; C. **99**. II. 33) Baumann und seinen Schülern zugeschriebene Nachweis der ringförmigen Konstitution der Trithioaldehyde zuerst von ihm geführt worden ist, und erinnert dann daran, dafs er bereits 1878 (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1027) die Isomerie der Thioaldehyde auf die verschiedenen Energieverhältnisse im Molekül zurückgeführt habe. Er schlägt für diese Art von Isomerie, die sich auch bei Verbb. vom Typus der Fumars. und Maleïns. wiederfindet und dadurch hervorgerufen wird, dafs bei Molekülen von gleichem Gewicht und gleichem chemischem Bau der Energieinhalt ein ungleicher ist, den Namen „*Alloergatie*“ (von ergasia, bezw. ergatia, Arbeit, Werk, That) vor. — Über das Verhalten des sogen. *flüssigen Thioacetaldehyds* der Zus. $8CH_3 \cdot CHS, H_2S$ teilt der Vf. mit, dafs dieser Aldehyd sich beim Erhitzen unter Entw. von H_2S und B. leichtflüchtiger Sulfide und Sulfhydrate zers.; bei der Dest. geht, unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes, ein Gemisch von Substanzen über, aus welchem sich das bei 150—152° sd. *Äthyldisulfid*, $(C_2H_5)_2S_2$, isolieren liefs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2194—95. 25/9. [14/8.] Pharmazeut.-chem. Lab. d. Univ. Königsberg.) Stelzner.

Arminius Bau, *Über krystallisierte Melibiose: Berichtigung.* Im Ref. (S. 526) Zeile 12 von oben statt „CO_2 und nachher“ ist zu lesen: „CO_2 oder“; Zeile 15 von oben ist hinter „gossen;“ einzuschalten: „in der Lsg., wie im Nd. bildeten sich nach längerer Zeit spontan Krystalle, welche durch Umkrystallisieren gereinigt wurden. Ferner wurde mit Essigs. hydratisierte Melitriose vorsichtig eingedampft, mit Krystallen geimpft und der Sirup hingestellt;“. Proskauer.

Pottevin, *Über die Verzuckerung der Stärke.* Vf. hat zunächst das Verhalten der verschiedenen Dextrine studiert, indem er dieselben durch fraktionierte Fällung mit A. von einander trennte, und benutzte dann diese Erfahrungen für das Studium der Zuckerbildung aus Stärke. Die Invertierung der Stärke führte er mit einer durch A. gereinigten Amylase aus. Die Hauptschlufsfolgerungen, welche Vf. aus seinen Verss. zieht, gipfeln darin, dafs die Umwandlung der Stärke in Dextrin und

des Dextrins in Zucker zwei völlig von einander verschiedene Erscheinungen vorstellen. Jede derselben entspricht einer besonderen Eigenschaft der Amylase, und zwar kann man die letztere als ein Gemenge von einer Dextrin bildenden und einer Zucker bildenden Diastase auffassen. Das Stärkekörnchen besitzt physikalisch eine ungleichartige Beschaffenheit und bleibt ungleichartig auch nach der Verkleisterung. Die weniger zusammenhängenden Teilchen dextrinisieren und saccharifizieren sich schnell, die mehr kohärenten Teilchen dagegen langsam. Letztere liefern die nicht mehr angreifbaren, d. h. bei der Verzuckerung zurückbleibenden Dextrine, welche man stets findet, auch wenn die Verzuckerung ihr Ende erreicht hat. (Ann. Inst. Pasteur **13**. 665—88.) PROSKAUER.

Julius Troeger u. **Victor Hornung**, *Über die Einwirkung von Einfach- und Zweifachchlorschwefel auf sulfinsaure u. thiosulfonsaure Salze, sowie auf Merkaptane.* Durch SCl_2 und S_2Cl_2 wurde aus sulfinsauren und thiosulfonsauren Salzen mit Ausnahme der Tetrathionverbb. der o-Toluol-, sowie der α- und β-Naphtalinreihe alle Verbb. von der Tri- bis zur Hexathionreihe gewonnen, ebenso unter Verwendung von Merkaptanen Tri- und Tetrasulfide nach den Gleichungen:

1. $2R\cdot SO_2Na + SCl_2 \longrightarrow S(SO_2R)_2$. 2. $2RSO_2SNa + SCl_2 \longrightarrow S(SSO_2R)_2$.
3. $2R\cdot SO_2Na + S_2Cl_2 \longrightarrow S_2(SO_2R)_2$. 4. $2RSO_2SNa + S_2Cl_2 \longrightarrow S_2(SSO_2R)_2$.
5. $2RSH + SCl_2 \longrightarrow S(SR)_2$. 6. $2RSH + S_2Cl_2 \longrightarrow S_2(SR)_2$.

Die Darst. mufs in der Kälte erfolgen, um Nebenrkk. auszuschliefsen; die der Thionverbb. geschieht in CCl_4-Lsg., die der Polysulfide in CS_2. I. Tetrathionverbb. *Sulfobenzoldisulfid*, $C_{12}H_{10}S_4O_4 = S_2(SO_2\cdot C_6H_5)_2$. B. aus benzolsulfinsaurem Natrium und S_2Cl_2. Krystallinisch erstarrendes Öl, F. 76—77°. Zers. sich beim Kochen mit A. unter B. der *Pentathionverbindung*, F. 103°, ebenso, wenn die Darst. in Ggw. von W. vorgenommen wird. Die nach der Gleichung:

$$2(C_6H_5SO_2)_2S_2 = (C_6H_5\cdot SO_2)_2S_3 + (C_6H_5SO_2)_2S$$

erwartete Trithionverb. liefs sich nicht nachweisen. — *p-Sulfotoluoldisulfid*, $C_{14}H_{14}S_4O_4 = (C_7H_7\cdot SO_2)_2S_2$. Entsteht aus dem sulfinsauren Salz neben etwas Trithion- u. Pentathionverb. Trennung durch Bzn. und A. Weifses Pulver, F. 98—100°. — Aus o-toluolsulfinsaurem Natrium und S_2Cl_2 entstand nur die Pentathionverb.: *o-Sulfotoluoltrisulfid*, $C_{14}H_{14}S_5O_4 = S_3(SO_2\cdot C_7H_7)_2$. Weifse, glänzende Nadeln aus Eg., F. 124—125°. — Aus α-naphtalinsulfinsaurem Natrium und S_2Cl_2: *α-Sulfonaphtyltrisulfid*, $C_{20}H_{14}S_5O_4 = (C_{10}H_7\cdot SO_2)_2S_3$. Weifses, mikrokrystallin. Pulver aus Eg., F. 167—168°. In W. und Ä. unl., in Bzl. u. Eg. l. — Aus β-naphtalinsulfinsaurem Natrium u. S_2Cl_2: *β-Sulfonaphtyltrisulfid*, $C_{20}H_{14}S_5O_4$. Feines, weifses Krystallpulver aus Eg., F. 130—132°. In W. u. Lg. unl., in A. u. Chlf. l., in Bzl. ll.

II. Trithionverbb. aus sulfinsauren Natriumsalzen u. SCl_2: *Sulfobenzolsulfid*, $C_{12}H_{10}S_3O_4 = S(SO_2C_6H_5)_2$. Weifse, glänzende Nadeln aus Eg., F. 133°. — *p-Sulfotoluolsulfid*, $C_{14}H_{14}S_3O_4 = (C_7H_7SO_2)_2S$. Weifse Nadeln aus Eg., F. 136°. In W. und Ä. unl., in A. l., in Bzl. und Essigester ll. Nicht sehr beständig. — *o-Sulfotoluolsulfid*, $C_{14}H_{14}S_3O_4 = (C_7H_7SO_2)_2S$. Weifse, glänzende, monokline Prismen aus Eg., F. 138—139°. In W. unl., in Bzl., A., Chlf. l. — *α-Sulfonaphtylsulfid*, $C_{20}H_{14}S_3O_4 = (C_{10}H_7\cdot SO_2)_2S$. Glänzende, spitzpyramidale Krystalle aus Eg., F. 179—180°. In W. und Ä. unl., in A. wl., in Bzl. ll. — *β-Sulfonaphtylsulfid*, $C_{20}H_{14}S_3O_4 = (C_{10}H_7SO_2)_2S$. Feine, weifse Krystalle aus Eg., F. 153°. In W. unl., in A. wl., in Bzl. und Chlf. ll.

Die *Hexathionverbindungen* aus thiosulfonsauren Salzen u. S_2Cl_2 sind beständige, krystallinische Verbb. *Sulfobenzoltetrasulfid*, $C_{12}H_{10}S_6O_4 = (C_6H_5\cdot SO_2)_2S_4$. Feine, weifse Krystalle aus Eg., F. 84—85°. In W. unl., in A. l., in Bzl. ll. — *p-Sulfotoluoltetrasulfid*, $C_{14}H_{14}S_6O_4 = (C_7H_7SO_2)_2S_4$. Weifse Nadeln aus Eg., F. 108°. In

W. unl., in A. l., in Bzl. ll. — *o-Sulfotoluoltetrasulfid*, $C_{14}H_{14}S_6O_4$ = $(C_7H_7SO_2)_2S_4$, Öl. — *α-Sulfonaphtyltetrasulfid*, $C_{20}H_{14}S_6O_4$ = $(C_{10}H_7SO_2)_2S_4$. Weiße, mkr. Krystalle aus Eg., F. 148°. In den gewöhnlichen Mitteln l. Wird durch längeres Kochen mit Eg. zersetzt. — *β-Sulfonaphtyltetrasulfid*, $C_{20}H_{14}S_6O_4$ = $(C_{10}H_7SO_2)_2S_4$. Feines, weißes Pulver aus Eg., F. 90—94°. Unl. in W., l. in A., ll. in Bzl.

Pentathionverbindungen, sonst nur in sekundärer Rk. gewonnen, bilden sich glatt aus Thiosulfonaten und SCl_2. — *Sulfobenzoltrisulfid*, $C_{12}H_{10}S_5O_4$ = $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2S_3$, Glasglänzende, mkr. Krystalle aus Eg., F. 103°. In W. unl., in PAe. wl., in A. l., in Bzl. und Chlf. ll. — *p-Sulfotoluoltrisulfid*, $C_{14}H_{14}S_5O_4$ = $(C_7H_7SO_2)_2S_3$. Weiße, spitzpyramidale Krystalle aus Eg., F. 180°. In W. unl., in Methylalkohol wl., in Bzl. ll. — *o-Sulfotoluoltrisulfid*, $C_{14}H_{14}S_5O_4$, s. oben; ebenso *α-Sulfonaphtyltrisulfid* und *β-Sulfonaphtyltrisulfid*, $C_{20}H_{14}S_5O_4$.

Tri- und *Tetrasulfide* entstehen glatt aus Merkaptanen und SCl_2, resp. S_2Cl_2 in in CS_2-Lsg. — *Benzoltrisulfid*, $C_{12}H_{10}S_3$ = $(C_6H_5)_2S_3$. Goldgelbes, leichtbewegliches Öl von schwachem Geruch. In W. unl., in A. l., in Bzl. und Ä. ll. — *p-Toluoltrisulfid*, $C_{14}H_{14}S_3$ = $(C_7H_7)_2S_3$. Weißes Krystallpulver aus A., F. 76—77°. In W. unl., in A. u. Bzl. l. — *o-Tolyltrisulfid*, $C_{14}H_{14}S_3$ = $(C_7H_7)_2S_3$. Gelbes Öl, schwerer als W. — *α-Naphtyltetrasulfid*, $C_{20}H_{14}S_4$ = $(C_{10}H_7)S_4$. Feine, körnige, gelbe, rhomboedrische Krystalle aus Eg., F. 102°. In W. unl., l. in Chlf., in Bzl. ll. — *α-Naphtyltrisulfid*, $C_{20}H_{14}S_3$ = $(C_{10}H_7)_2S_3$. Schwach gelbe, mkr. Krystalle aus viel Eg., F. 74—75°. — *β-Naphtyltetrasulfid*, $C_{20}H_{14}S_4$. Schwach gelbes Krystallpulver aus Eg.. F. 100—101°. In den üblichen Mitteln l. — *β-Naphtyltrisulfid*, $C_{20}H_{14}S_3$. Feines, weißes, amorphes Pulver aus Eg., F. 108—109°. In W. unl., in Bzl. ll. — *Amyltetrasulfid*, $C_{10}H_{22}S_4$ = $(C_5H_{11})_2S_4$. Dünnfl., lichtgelbes Öl. In W. unl., in A.. Ä., Bzl. l. — *Amyltrisulfid*, $C_{10}H_{22}S_3$. Goldgelbes, leichtbewegliches, unangenehm riechendes Öl. In den üblichen Mitteln l. (J. pr. Chem. [2] **60**. 113—40. 25/8. Braunschweig. Pharm.-Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) Rassow.

E. Fromm u. M. Bloch, *Umwandlung von Dithiocarbaminsäureestern*, R·NH·CS·SR', *in Ester der Iminodithiokohlensäure*, R·N : C(SR')$_2$. Während es bisher nicht gelungen ist, die Gruppe ·NH·COOR (z. B. im Phenylurethan, $C_6H_5 \cdot NH \cdot COOC_2H_5$; Hantzsch, Mai, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 977; C. **95**. II. 95) oder NH·CO·SR (z. B. in dem Iminodicarbonsäuredithiobenzylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; Fromm, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1936; C. **95**. II. 765) in tautomere Formen überzuführen, kommt man durch Einw. von Halogenalkylen und Alkali auf Körper mit dem Komplex ·NH·CS·SR (z. B. dem Iminodicarbonsäuretrithiodibenzylester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; Fromm und Junius, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1105; C. **95**. II. 108) leicht zu Derivaten der Iminodithiokohlens., R·N : C(SR')$_2$. Von letzteren dürften diejenigen ein besonderes Interesse beanspruchen, bei welchen die beiden S-Atome mit verschiedenen Alkylen verbunden sind, da sich in diesem Falle Stereoisomere erwarten lassen. — Wie der Ester von Fromm und Junius, enthalten auch die nach A. W. v. Hofmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **1**. 116. 452) aus Senfölen und Merkaptanen entstehenden *Dithiourethane* die Gruppe ·NH·CS·SR, u. gelang auch deren Umwandlung in Abkömmlinge der Iminodithiokohlens. — *Phenyldithiocarbaminsäurebenzylester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, durch siebenstündiges Erhitzen von Phenylsenföl mit Benzylmerkaptan auf 140° hergestellt; Krystalle aus A., F. 84—85°. — Reagierte mit Benzylchlorid und Alkali in seiner tautomeren Form $C_6H_5 \cdot N : C(SH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ unter B. des *Phenyliminodithiokohlensäuredibenzylesters*, $C_6H_5 \cdot N{:}C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$; Krystalle aus A., F. 64—65°; wird von rauch. Salzs. in Benzylmerkaptan, CO_2, Anilin und andere Prodd. gespalten. — Wäre die Verb. das isomere Phenylbenzyldithiourethan, $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, so hätte bei der Spaltung statt Anilin Benzyl-

anilin auftreten müssen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2212—14. 25/9. [1/8.] Medizin. Abteil. d. Univ.-Lab. Freiburg i. Br.) STELZNER.

J. W. Brühl, *Über Alkyldiazourethane (sogenannte Nitrosoalkylurethane).* Von HANTZSCH ist vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1706; C. **99**. II. 302) das THIELE'sche sogen. *Nitrosourethan* als *Diazourethan*, $C_2H_5OOC \cdot N : N \cdot OH$, angesprochen worden; diese Auffassung hat der Vf. auf Grund des optischen Verhaltens der Substanz schon vor zwei Jahren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 816; C. **97**. I. 1022) vertreten. Den von HANTZSCH dargestellten *Methyläther* betrachtet der Vf. ebenfalls als Diazoäther, $C_2H_5OOC \cdot N : N \cdot OCH_3$, dagegen sieht er den isomeren, aus Methylurethan durch Nitrosierung hervorgehenden Körper als einen N-Äther der Formel $C_2H_5OOC \cdot N(CH_3) : N$ (N und N durch —O— verbunden) an unter Berufung auf die Gründe, die er für den analogen Äthyläther schon früher (Z. physik. Ch. **25**. 604; C. **98**. I. 1155) entwickelt hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2177—78. 25/9. [17/7.] Heidelberg.) STELZNER.

Sydney Young und **Emily C. Fortey**, *Dampfdruck, spezifisches Volum und kritische Konstanten des Hexamethylens.* Hexamethylen, das aus galizischem Petroleum stammte, wurde im besonderen App. (siehe Original) durch fraktionierte Dest. und Ausfrieren sehr sorgfältig gereinigt, bis der F. bis auf 4,7° gestiegen war. Von diesem Material wurden die physikalischen Konstanten bestimmt. D^0. 0,79675, $D^{10,7}$. 0,78715, $D^{14,5}$. 0,78280, Kp_{760}. 80,85°. Die Dampfdrucke wurden bei den verschiedensten Temperaturen in zahlreichen Verss. bestimmt, z. B. 19,95 bei —5,35°; 26,70 bei —0,50°; 78,25 bei 20,7°; 713,9 bei 78,8°. Für die Berechnung der Dampfdrucke nach der BIOT'schen Formel $\log p = a + b\alpha^t + c\beta^t$ sind die Konstanten: $a = 1{,}424527$, $b = 2{,}354051$, $c = -2{,}333778$, $\log \alpha = 0{,}00049715$, $\log \beta = 1{,}99608748$. Die kritische Temperatur ist 280,0°, der kritische Druck 30252 mm. Es werden ferner Tabellen gegeben für die Volume eines Gramms Fl. bei verschiedenen Temperaturen von 0—280° (das Molekulargewicht ist 83,82), die Volume eines Gramms u. Molekularvolume des gesättigten Dampfes für Temperaturen von 90—280°, die Dichten der Fl. und des gesättigten Dampfes und schliefslich Vergleichstabellen dieser Konstanten mit denen des Bzls. u. des n-Hexans. (J. Chem. Soc. London **75**. 873—83. Sept. Bristol. Univ.-College.) POSNER.

P. Petrenko-Kritschenko, *Über Tetrahydropyronverbindungen.* (J. pr. Chem. [2] **60**. 140—58. — C. **99**. II. 186.) RASSOW.

A. Andreocci, *Beziehungen des Pyrrodiazols-2,4 zum Benzol u. zu den Ringen vom Typus des Pyridins und von dem des Pyrrols.* In einer umfassenden Abhandlung, die auszugsweise nicht mitgeteilt werden kann, begründet Vf. die cyklische Konstitution des Pyrrodiazols-2,4 auf Grund seines Verhaltens, besonders bei der Oxydation. Vf. weist auf die Analogie zwischen Pyrrodiazol-2,4-derivaten u. denen des Bzls. etc. hin und hebt besonders die beobachteten Isomeriefälle hervor, die mit der Theorie in genauer Übereinstimmung stehen. Die Arbeit enthält ausführliche Litteraturangaben aller in Betracht kommenden Abhandlungen. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 1—21. 2/9. [26/6.] Allgem. chem. Lab. Kgl. Univ. Rom.) ROTH.

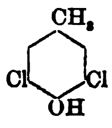
A. Andreocci u. **V. Mannino**, *Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Pyrrodiazols.* (Vgl. PELLIZZARI und FERRO, Gaz. chim. ital. **28**. II. 541; C. **99**. I. 577 und ANDREOCCI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **6**. I. 114. 217; C. **97**. I. 593. 856.) Aus Verss. mit *1-Phenyl-3-methylpyrrodiazolon-5* folgern Vff., dafs der O der Pyrrodiazolone-5 durch Phosphor, Phosphorwasserstoff und phosphorige S. unter sonst gleichen Bedingungen weit schwieriger eliminiert wird, als durch Phosphorpentasulfid. Frühere Verss. (l. c.) haben ferner ergeben, dafs durch PCl_5 u. durch

PCl_5, aus dem sich in sekundärer Rk. PCl_3 bildet, *1-Phenylpyrrodiazolon* zu Phenylpyrrodiazol reduziert wird, aber nicht durch $POCl_3$; letzteres wirkt nur substituierend und entwässernd. Phosphorsulfide verhalten sich gegen Sauerstoffderivate des Pyrrodiazols anscheinend ganz analog den Phosphorchloriden; bei beiden Rkk. bilden sich jedenfalls S-, resp. Cl-haltige Zwischenprodd. Vff. weisen zum Schlufs darauf hin, dafs Freund (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2483; C. **97**. I. 57) aus dem 3-Thiopyrrodiazol durch H_2O_2 als Endprod. Pyrrodiazol erhielt; Vff. nehmen an, dafs hierbei intermediär eine Sulfons. des Pyrrodiazols entsteht, die, entsprechend den Pyrrodiazolcarbonss., leicht Pyrrodiazol liefert. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 41—48. 2/9. Chem.-Pharmazeut. Lab. Kgl. Univ. Catania.) Roth.

Julius Berend Cohen u. **Frederick William Skirrow**, *Das Aluminiumquecksilberpaar. I. Teil. Einwirkung von Chlorschwefel auf einige Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart des Paares.* Wenn man in KW-stoffe, in welchen sich kleine Mengen des frisch bereiteten Aluminiumquecksilberpaares befinden, Chlorschwefel, (S_2Cl_2), eintropfen läfst, finden heftige Rkk. statt, die durch grofsen Überschufs des KW-stoffes gemäfsigt werden müssen. Aus Bzl. bildet sich *Diphenylendisulfid*, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{S}{S}>C_6H_4$. Die schon bekannte Oxydation desselben zu *Diphenylendisulfon*, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2}{SO_2}>C_6H_4$, geschieht am bequemsten durch Erwärmen mit starker Salpeters. Aus Toluol entsteht *Ditoluylendisulfid*, $CH_3 \cdot C_6H_3S_2C_6H_3CH_3$, das aber nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Kp_{60}. 230—235°. Es liefert mit rauchender Salpeters. *Ditoluylendisulfon*, $CH_3C_6H_3(SO_2)_2C_6H_3CH_3$. Farblose Nadeln aus Eg. m-Xylol liefert wahrscheinlich das entsprechende Disulfid; dasselbe zers. sich aber beim Sieden, u. man erhält *Thioxylenol*, $C_6H_3(CH_3)_2SH$, Kp_{80}. 92—100°. Ebenso entsteht aus Cumol ein Sulfhydrat, das aber merkwürdigerweise anscheinend *Pseudocumolsulfhydrat*, $C_9H_{12}S$, ist. Farblose Platten aus A., F. 87—90°. Dasselbe Produkt bildet sich auch aus Pseudocumol, hier entsteht aber nebenbei auch *Pseudocumylsulfid*, $[C_6H_2(CH_3)_3]_2S$. Farblose Nadeln, F. 110—111°. (J. Chem. Soc. London **75**. 887—93. Sept. Yorkshire-College.) Posner.

Julius B. Cohen u. **Henry D. Dakin**, *Das Aluminiumquecksilberpaar. II. Teil. Die Einwirkung von Brom auf organische Verbindungen bei Gegenwart des Paares.* Das Aluminiumquecksilberpaar kann vorteilhaft an Stelle von Aluminiumchlorid oder -bromid als Halogenüberträger benutzt werden. Es entstehen so durch Einw. von Brom auf KW-stoffe oder Chloride, in welchen sich kleine Mengen des Paares befinden, in guter Ausbeute *Brombenzol*, *Bromtoluol*, *p-Brom-m-xylol*, *p-Bromchlorbenzol* u. *Brom-p-chlortoluol*. Läfst man in gleicher Weise auf Brombenzol gröfsere Mengen Brom einwirken, so bildet sich *p-Dibrombenzol*, dann *1,2,4,5-Tetrabrombenzol* und schliefslich *Hexabrombenzol;* aus Brom-p-chlortoluol entsteht analog Dibromchlortoluol. Bei der Einw. von Brom auf Heptan wurden beobachtet: Eine Fl. vom Kp_{100}. 110—120°, anscheinend *Heptylbromid*, und im Rückstand *Tetrabromheptan*, $C_7H_{12}Br_4$, Krystalle vom F. 88—90°, ll. in A., und ein anscheinend *polymeres Tetrabromheptan*. Farblose Nadeln aus Eg., F. über 250°, wl. in A. (J. Chem. Soc. London **75**. 893—96. Sept. Yorkshire-College.) Posner.

V. Bertozzi, *Über die Konstitution des Dichlor-p-kresols.* Der Methyläther des

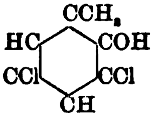


Dichlor-p-kresols (vergl. G. Mazzara und Lamberti-Zanardi, Gaz. chim. ital. **26**. II. 399; C. **97**. I. 38) liefert bei der Oxydation mit HNO_3 eine Dichloraniss., die sich ihrerseits zu der 3,5-Dichlor-p-oxybenzoës. von Lössner (J. pr. Chem. [2] **13**. 418) und Zincke (Liebig's Ann. **261**. 250) verseifen läfst. Auch das Dichlor-p-kresol von Claus u.

RIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1599) ergab unter denselben Bedingungen obige 3,5-Dichlor-p-oxybenzoës., F. 259—260°. Somit ist die Identität beider auf verschiedenem Wege dargestellten Dichlor-p-kresole erwiesen, und kommt ihnen nebenstehende Konstitution zu.

Experimenteller Teil. *Dichlor-p-kresolmethyläther*, $C_6H_2Cl_2CH_3 \cdot OCH_3$. 35 g Dichlor-p-kresol wurden mit 11,5 g KOH, gel. in CH_3OH, u. 28,5 g CH_3J auf dem Wasserbade etwa 5 Stunden erwärmt. Farbloses Öl, Kp. 234°. Beim 50-stündigen Erhitzen dieses Esters mit HNO_3, D. 1,15, am Rückflufskühler bildete sich die *Dichloranissäure*, $C_6H_2Cl_2OCH_3COOH$, aus A. grofse, glänzende, weifse Nadeln, F. 200 bis 201° (REINECKE: F. 196°). Diese lieferte beim 15-stündigen Erhitzen im Einschmelzrohr mit HJ auf 130—140° die *3,5-Dichlor-p-oxybenzoësäure*, $C_6H_2Cl_2OH \cdot COOH$, F. 265°, die noch durch ihren *Methylester*, F. 124° (ZINCKE: F. 121—122°) identifiziert wurde. — *Benzoylderivat des Dichlor-p-kresols*, $C_6H_2Cl_2CH_3 \cdot OCOC_6H_5$, starke, monokline Prismen, F. 89°. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 35—41. 2/9. [Juni]. Königl. Univ.-Inst. Parma.) ROTH.

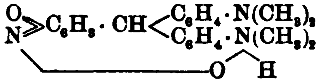
C. **Martini**, *Über die Konstitution des Dichlor-o-kresols*. (Vgl. vorst. Ref.) Das *Dichlor-o-kresol* läfst sich, wie seine Isomeren (s. MAZZARA und LAMBERTI-ZANARDI, Gaz. chim. ital. **26**. II. 399; C. **97**. I. 38, sowie PERATONER, Gaz. chim. ital. **28**. I. 211; C. **98**. I. 1053), durch Einw. von Sulfurylchlorid (70 g) auf o-Kresol (30 g) in fast theoretischer Ausbeute gewinnen. Sein *Methyläther*, $C_6Cl_2H_2(CH_3)^1(OCH_3)^2$, lange Prismen von aromatischem Geruch, F. 29—30°, sll. in A., Ä., Bzl., PAe., bildet übersättigte Lsgg., zeigt die Erscheinung des Überschmelzens. Beim Erhitzen mit HNO_3 auf dem Ölbade liefert er ein *Dichlorsalicylsäuremethylderivat*, $C_6Cl_2H_2(COOH)^1(OCH_3)^2$, lange, prismatische, leichte Nädelchen, F. 166,5—167°, wl. in k. verd. A., unter Zers. sublimierend, das seinerseits sich durch Erhitzen mit HJ in die *3,5-Dichlorsalicylsäure*, sehr kleine, prismatische Krystalle, F. 219,5° [(LÖSSNER, J. pr. Chem. [2] **13**. 429) F. 214°, SMITH u MACCHALL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1225) F. 214°, ZINCKE (LIEBIG's Ann. **261**. 253) F. 219°] überführen läfst. Zur Identifizierung dieser S. bereitete Vf. noch ihr Silber- und Barytsalz, sowie ihren *Methylester*, F. 143—144°, u. *Äthylester*, F. 54—59° (SMITH, l. c., F. 47°). Entgegen der Annahme von CLAUS und Schülern (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1598 und **19**. 927) kommt daher dem Dichlor-o-kresol, F. 55°, nebenstehende Konstitutionsformel zu. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 60—64. 2/9. [6/6.] Königl. Univ.-Inst. Parma.) ROTH.

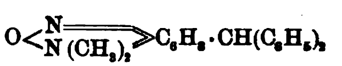


Richard Möhlau und **Volkmar Klopfer**, *Über die Kondensation von Benzhydrolen mit Parachinonen und parachinoiden Verbindungen*. Die Fortführung der Verss. von MÖHLAU (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2351; C. **98**. II. 1015) hat ergeben, dafs Rk. nur dann eintritt, wenn der Alkohol ein sekundärer, rein aromatischer u. der Chinonkörper ein p-Chinon, bezw. von einem solchen ableitbar ist. Die Kondensation erfolgt in absol. alkoh. oder in eisessig-schwefelsaurer Lsg.; gewöhnlich vereinigen sich die Komponenten miteinander im Verhältnis gleicher Moleküle. Die Prodd. sind farbig und krystallisieren meist gut; durch Reduktionsmittel werden sie in Hydrochinon-, d. h. Leukoderivate umgewandelt; durch Oxydationsmittel werden die den Triphenylmethanleukobasen analog gebauten chinoiden Derivate der alkylierten Aminobenzhydrole in neue Farbstoffe mit zwei verschiedenen Chromophoren übergeführt, deren nähere Unters. jedoch meist nicht durchführbar war. — I. Benzhydrole und p-Chinone. *Diphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot OH$, liefert (bei Anwendung reiner Materialien) mit Benzochinon in eisessig-schwefelsaurer Lsg. ein *Benzochinonbisdiphenylmethan*, wahrscheinlich der Konstitution $C_6H_2(:O)_2^{1,4} \cdot [CH(C_6H_5)_2]_2^{2,5}$; gelbe,

glänzende Prismen aus A., die bei 238° erweichen und bei 250° völlig geschm. sind; unl. in Ä.; swl. in Eg., A.; leichter l. in Bzl.; färbt sich am Licht goldgelb; wird von salzsaurem $SnCl_2$ in Eg. zum *Hydrochinonbisdiphenylmethan*, $C_6H_2(OH)_2[CH \cdot (C_6H_5)_2]_2$, reduziert, das sich aus Ä. in farblosen Prismen vom F. 241° abscheidet, die wl. in A., unl. in W. sind. — Das *p-p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol* (MICHLER'sches Hydrol), $HO \cdot CH \cdot [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, stellt man am besten durch Reduktion des MICHLER'schen Ketons mit Na in sd. absol. Amylalkohol her; trikline Krystalle aus Ä.; F. 96°. — Mit Benzochinon vereinigt sich dieses Hydrol in absol. A. zum *Benzochinonbistetramethyldiaminodiphenylmethan*, $C_6H_2(:O)_2[CH\{C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2\}_2]_2$; Krystalle aus Bzl.; F. 245°; zwl. in A.; leichter l. in Ä., Bzl.; Oxydationsmittel färben die salzsaure Lsg. blaugrün. — *α-Naphtochinon*, $C_{10}H_6(:O)_2^{1,4}$, kondensiert sich mit Diphenylcarbinol in Eg. bei Ggw. verd. Schwefels. glatt zum *α-Naphtochinondiphenylmethan*, $C_{10}H_4(:O_2)^{1,4} \cdot [CH(C_6H_5)_2]^2$ (?); citronengelbe, glänzende, nadelförmige Prismen aus A.; F. 185°; wl. in Eg., A., leichter in Ä., Aceton etc.; indifferent gegen Phenylhydrazin, Anilin, Phenol. — *α-Hydronaphtochinondiphenylmethan*, $C_{10}H_5(OH)_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$, liefs sich nur als farbloser Lack erhalten. — Mit Tetramethyldiaminobenzhydrol in A. liefert α-Naphtochinon in guter Ausbeute *α-Naphtochinontetramethyldiaminodiphenylmethan*, $C_{10}H_5(:O)_2 \cdot CH \cdot [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$; violettrote, glzde., zackige Blättchen aus Ä., die bei 132° erweichen und bei 152° vollständig schm.; ll. in Ä.; wl. in A., Bzl.; Lsg. in verd. SS. hellgelb, in konz. Schwefels. citronengelb. Das durch alkoh. Schwefelammonium erhältliche Hydrochinonderivat bildet weifse, leicht oxydable Flocken. — *α-Naphtochinontetramethyldiaminodiphenylcarbinol*, $C_{10}H_5(:O)_2 \cdot C(OH) \cdot [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, entsteht bei der Oxydation des eben beschriebenen Chinonderivates mit PbO_2 in verd. saurer Lsg.; der Farbstoff wurde als $ZnCl_2$-Doppelsalz der Zus. $3C_{27}H_{26}N_2O_2Cl + 2ZnCl_2 + 2H_2O$ gefällt, ein dunkelblaues Krystallpulver, das in A. zll., in W. weniger l. ist, und die Faser grünlichblau färbt. — *5,6-Dioxy-α-naphtochinondiphenylmethan*, $(HO)_2C_{10}H_3(:O)_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$, aus Diphenylcarbinol und Naphtazarin in eisessig-schwefelsaurer Lsg.; gelbrote Nadeln aus A., die bei 196° schm., doch schon von 170° ab sublimieren; zwl. in A., Ä.; leichter l. in Bzl.; Lsg. in konz. Schwefelsäure karmoisinrot, in Alkalilauge blauviolett. — *1,4,5,6-Tetraoxynaphtalindiphenylmethan*, $(HO)_4C_{10}H_3 \cdot CH(C_6H_5)_2$. Hellgelbe, prismatische Nadeln aus 95%ig. A.; F. 208°; ll. in Bzl., Alkalien; schwerer l. in A., Ä., PAe., Eg. — *5,6-Dioxy-α-naphtochinontetramethyldiaminodiphenylmethan*, $(HO)_2 \cdot C_{10}H_3(:O)_2 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, aus Naphtazarin und MICHLER'schem Hydrol in A.; violette Kryställchen aus A.; F. 183°; wl. in A., leichter in Bzl., Ä., Eg.; Lsg. in verd. SS. rubinrot, in Alkalien blau; das durch Schwefelammonium erhältliche *1,4,5,6-Tetraoxynaphtalintetramethyldiaminodiphenylmethan*, $(HO)_4C_{10}H_3 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, bildet rötliche, sich leicht oxydierende Krystalle.

II. Benzhydrole und Nitrosoderivate von Phenolen und tertiären aromatischen Aminen. Beim 12-stündigen Erwärmen von Nitrosophenol mit Tetramethyldiaminobenzhydrol in A. entsteht *p-Nitrosophenoltetramethyldiaminodiphenylmethan*, $HO \cdot N : C_6H_3(:O) \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$; gelbe Prismen aus A.; F. 217°; unl. in Alkalien; ll. in verd. SS. mit orangegelber Farbe; fügt man zur goldgelben,

I. 

II. 

alkoh. Lsg. alkoh. KOH, so wird die Fl. hellgelb, auf Zusatz von Essigs. goldgelb, dann orangegelb; dies deutet auf eine salzartige Bindung der Isonitrosogruppe mit einem der N-Atome hin, entsprechend Formel I. — Aus Diphenylcarbinol u. p-Nitrosodimethylanilin entsteht nicht die zu erwartende Verb. II., sondern das aus Nitrosodimethylanilin bei der Einwirkung von alkoh. KOH (SCHRAUBE, Ber. Dtsch. chem.

Ges. 8. 619) oder Formaldehyd (PINNOW, PISTOR, Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. 1313; C. 93. II. 200) bereits beobachtete *p-p'-Tetramethyldiaminoazoxybenzol* (III.). — Dagegen bildet sich aus der Nitrosoverb. und MICHLER'schem Hydrol als normales Kondensationsprod. *p-Nitrosodimethylanilintetramethyldiaminodiphenylmethan* (IV.);

$$\text{III. } O\langle{}^{N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}_{N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2} \qquad \text{IV. } O\langle{}^{N=\!=}_{N(CH_3)_2}\rangle C_6H_3\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$$

gelbe, nadelförmige Prismen aus Bzl., die bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_2$ Mol. C_6H_6 enthalten; F. 212°; ll. in A., Ä., schwerer in Bzl., Eg.; Lsg. in konz. Schwefels. rotbraun; $KMnO_4$ oder PbO_2 färben saure Lsgg. der Verb. grün. Die Reduktion von IV. mit salzsaurer $SnCl_2$-Lsg. ergiebt das *Hexamethyltetraaminotriphenylmethan*, $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$; glänzende Prismen aus Ä.; F. 171°; ll.

III. Benzhydrole und Chinonimidfarbstoffe. Von den Chinonimidfarbstoffen reagieren mit Benzhydrolen nur solche der p-Reihe, u. zwar besonders leicht diejenigen, welche in einem der cyklischen Kohlenstoffringe in p-Stellung zum chromophoren N ein substituierbares H-Atom enthalten; aber auch Körper vom Typus der Oxazine Gallocyanin und Prune, welche in beiden Kernen zum Bindestickstoff parasubstituiert sind, gehen noch die erwünschte Kondensation ein, während Indamine und Indophenole sich indifferent verhalten. — *Chlorhydrat des Tetramethyldiaminodiphenylmethandimethylnaphtophenoxaximiumchlorids* (V.) aus salzsaurem Meldolablau

$$\text{V. } (CH_3)_2\underset{\displaystyle Cl}{N} : C_6H_3\langle{}^{N}_{O}\rangle C_{10}H_5\cdot CH\langle{}^{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}_{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}\cdot HCl$$

und Tetramethyldiaminobenzhydrol durch Erhitzen in absol. A. hergestellt, bis die zunächst violette Farbe der Lsg. in blau umgeschlagen ist; dunkelblaues Pulver aus A. + Ä.; aus der blauen wss. Lsg. fällen Alkalien blauschwarze Flocken; Lsg. in konz. Schwefels. blaugrün, nach Zusatz von W. blau. In dieser Verb. haftet der Carbinolrest sehr wahrscheinlich in p-Stellung zum Azinstickstoff, da das Nilblau, welches an dieser Stelle des Naphtalinkernes substituiert ist, sich mit dem MICHLER'schen Hydrol nicht kondensiert. Die Oxydation mit PbO_2 ergiebt einen neuen, dem Ausgangsmaterial jedoch in der Nuance sehr ähnlichen Farbstoff. — *Chlorhydrat des Tetramethyldiaminodiphenylmethandimethyloxynaphtophenoxaximiumchlorids* (VI.)

$$\text{VI. } (CH_3)_2\underset{\displaystyle Cl}{N} : C_6H_3\langle{}^{N}_{O}\rangle C_{10}H_4(OH)\cdot CH\langle{}^{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}_{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}\cdot HCl$$

aus Muscarin und Tetramethyldiaminobenzhydrol; dunkelblaues, bronzeglänzendes Pulver; Alkalien fällen aus der rein blauen, wss. Lsg. dunkelblaue Flocken; Lsg. in Eg. kornblumenblau, in konz. Schwefels. grün. — *Dichlorhydrat der Tetramethyldiaminodiphenylmethandimethylaminooxyphenoxazoncarbonsäure* (VII.) aus salzsaurem

$$\text{VII. } (CH_3)_2\underset{H\ \ Cl}{N}\cdot C_6H_3\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6(:O)(OH)(COOH)\cdot CH\langle{}^{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}_{C_6H_4\cdot N(CH_3)_2}\cdot HCl$$

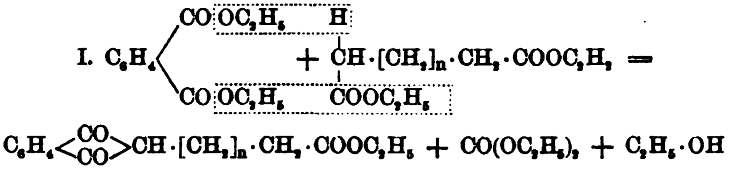
Gallocyanin und MICHLER'schem Hydrol in A. bei Ggw. von etwas Salzs.; der aus A. durch Ä. gefällte Farbstoff l. sich in W. mit blauvioletter, in verdünnten SS. mit fuchsinroter, in Eg. mit kornblumenblauer, in konz. Schwefels. mit blauer Farbe; Alkalien fällen dunkelblaue Flocken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2146—59. 25/9. [24/7.] Lab. für Farbenchemie und Färbereitechnik d. Techn. Hochschule. Dresden.)

STELZNER.

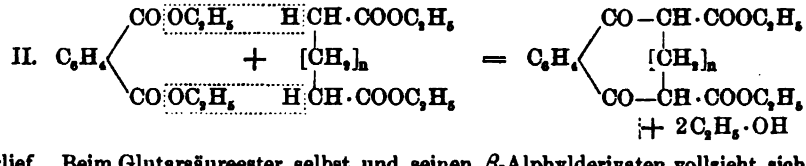
S. Minovici, *Über eine Kondensation der Cyanhydrine des Benz- und Anisaldehyds.* Bei Vers., die Cyanhydrine mit Phenolen in äther. Lsg. durch HCl-Gas

zu kondensieren, traten letztere nicht in Reaktion. Aus dem *Benzaldehydcyanhydrin*, $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CN$, entstand unter Austritt von 1 Mol. H_2O aus 2 Mol. des Ausgangsmaterials eine *Verbindung* $C_{16}H_{12}N_2O$; goldgelbe Krystalle aus A.; F. 200—203°; l. in 50 Tln. A., unl. in W.; fast unl. in Ä., $CHCl_3$, Bzl., CS_2; liefert mit konz. HCl ein gelbliches krystallinisches Salz, das bei 220° unter Zers. schm. und von W. oder A. zerlegt wird. — *Bromderivat*, $C_{16}H_{11}BrN_2O$, in Eg. dargestellt; federartige Krystalle aus A.; F. 200°. — *Nitroprodukt*, $C_{16}H_{11}N_3O_3$, mittels rauch. Salpeters. gewonnen; amorph; F. 232°; swl. — Bei der Einw. von HCl-Gas auf eine äth. *Anisaldehydcyanhydrinlösung* entstand eine *Verbindung* $C_{17}H_{15}NO_3$, die vielleicht das Nitril $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$ ist; glänzende Blättchen aus verd. A.; F. 145°; ll. in h. Ä.; sll. in $CHCl_3$; wl. in Bzl. — Beim Eintröpfeln von Brom in die Eg.-Lsg. fällt ein dunkelroter Nd. aus, der sich beim Umkrystallisieren aus viel Eg. in rote Nädelchen vom F. 155° unter Zers. umwandelt; an der Luft, sowie in Berührung mit W. oder A. geht dieses Bromprod. in eine *Verbindung* $C_{17}H_{14}BrNO_3$ über, Nadeln aus A. oder Ä., die bei 115° schm. — *Nitroderivat*, $C_{17}H_{13}N_3O_7$. Krystallwarzen; F. 200°; l. in Eg., sonst unl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2206—9. 25/11. [5/8.] Lab. f. analyt. Chem. Univ. Bukarest.) STELZNER.

W. Dieckmann, *Über die Kondensation von Phtalsäureester mit Glutarsäureester.* Nach den Erfahrungen, die einerseits vom Vf. bei der Kondensation von Dicarbonsäureestern mit Na-Äthylat (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 102. 965; C. **94**. I. 414. 995) und andererseits von W. WISLICENUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 593; LIEBIG's Ann. **246**. 347; **252**. 72; C. **87**. 483; **88**. 1158; **89**. II. 182) u. E. SCHWERIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 104; C. **94**. I. 419) bei der Kondensation von Phtalsäureestern mit aliphatischen Monocarbonsäureestern, bezw. Ketonen gesammelt worden sind, liefs sich bei der Einw. von Phtalsäureester auf Glutarsäureester und Homologe desselben entweder die B. von Derivaten des Diketohydrindens oder von Kernhomologen des Naphtalins voraussehen, je nachdem der Prozefs im Sinne des Schemas:



oder:



verlief. Beim Glutarsäureester selbst und seinen β-Alphylderivaten vollzieht sich die Rk. im wesentlichen nach II.; beim β,β-Dimethylglutarsäureester traten die gleichen, offenbar sterischen Reaktionshinderungen auf, die sich auch bei der Kondensation mit Oxalester (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1930; C. **99**. II. 284) gezeigt haben.

Phen-1,5-diketoheptamethylen-2,4-dicarbonsäurediäthylester (symm. Phtalylglutarsäurediäthylester) (III.) entsteht, neben einem in Soda mit rotgelber Farbe l. Prod., wenn man gleichmolekulare Mengen *Phtalsäureäthylester* und *Glutarsäureäthylester* mit einigen Tropfen A. und zwei Atomgewichten Na-Draht 3—4 Stdn. auf 120 bis 130° erhitzt; Nadeln oder prismatische Krystalle aus A.; F. 86—87°; swl. in W., leichter in h. A.; sll. in Ä., Bzl., $CHCl_3$; zl. in Lg.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. in-

tensiv blau; in verd. NaOH verändert sich der Ester bald unter B. einer Säure, die durch intensiv rotgelbe Alkalisalze charakterisiert und mit den obigen, in Soda l. Nebenprodd. wahrscheinlich identisch ist. — Die Ketonspaltung von III. tritt bei andauerndem Kochen mit 20—30%ig. Schwefels. allmählich ein und ergiebt *Phen-1,5-diketoheptamethylen* (IV.); grofse, prismatische Krystalle aus Lg.; F. 45—46°;

$$\text{III.}\quad C_6H_4{<}^{CO-CH(COOC_2H_5)}_{CO-CH(COOC_2H_5)}{>}CH_2 \qquad \text{IV.}\quad C_6H_4{<}^{CO-CH_2}_{CO-CH_2}{>}CH_2$$

swl. oder unl. in W., sonst ll.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. nicht. — Dioxim, $C_{11}H_{12}\cdot N_2O_2$. Krystalle aus A.; F. ca. 245° unter Zers.; wl. in W. — Diphenylhydrazon, $C_{23}H_{22}N_4$. Gelblicher Nd., der sich beim Umkrystallisieren leicht zers.; F. 190°; wl. in A., leichter in Bzl.; sll. in Essigester, $CHCl_3$. — *Phen-3-phenyl-1,5-diketoheptamethylen-2,4-dicarbonsäurediäthylester (symm. Phtalyl-β-phenylglutarsäureäthylester)*

$$\text{V.}\quad C_6H_4{<}^{CO-CH(COOC_2H_5)}_{CO-CH(COOC_2H_5)}{>}CH\cdot C_6H_5$$

(V.) aus Phtalsäureester und *β-Phenylglutarsäureester*; Blättchen oder prismatische Krystalle aus A. oder Essigester; F. 188°; sll. in Ä., Bzl., $CHCl_3$; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. intensiv blau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2227—33. 25/9. [15/7.] Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

Corrado Bertini, *Studium, betreffend die Benzalanilacetessigester.* (Vgl. SCHIFF und BERTINI (Gaz. chim. ital. **27**. II. 5; C. **97**. II. 660.) I. Dibenzalacetonanilin, $C_{23}H_{21}NO$ (Formel I.) bildet sich beim Mischen von Dibenzylidenaceton u. Anilin im Verhältnis ihrer Molekulargewichte. Aus Bzl. gelbe, glänzende Nadeln, F. 129—130°, fast unl. in k. Bzl.; schon beim kurzen Erwärmen mit verd. HCl zerfällt es in C_6H_5CHO etc. — II. Oxime der Benzalanilacetessigester. Bei der Einw. von salzsaurem, resp. freiem Hydroxylamin auf die Benzalanilacetessigester bilden sich wohl in erster Phase die normalen Oxime, doch zerfallen diese sofort in ihre Komponenten, Acetessigester, Anilin und Benzaldehyd, resp. Benzaldoxim, entsprechend dem Schema:

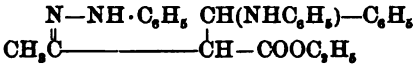
$$\begin{array}{l} \qquad\quad NH\cdot C_6H_5 \\ NOH\ \ CH-C_6H_5 \\ CH_3\cdot\overset{\|}{C}-\overset{|}{C}H-COOC_2H_5 \end{array} + H_2O = C_6H_{10}O_3 + C_6H_5\cdot CH\cdot NOH + C_6H_5\cdot NH_2.$$

Doch gelang es, die Oxime auf folgende Weise zu isolieren: 7 g Hydroxylaminchlorhydrat werden, in wenig k. W. gel., mit 9,3 g Anilin und 13 g Acetessigester versetzt. Nach etwa 1 Stde. werden 10,6 g Benzaldehyd und 4 g KOH in 10%ig. wss. Lsg. hinzugefügt. Es scheidet sich ein schweres, gelbes Öl ab, das nach einigen Stunden erstarrt. Durch rasches Umkrystallisieren mit A. über direkter Flamme erhält man eine weifse Substanz, $C_{19}H_{22}N_2O_3$, F. 136—137°, swl. in W., ll. in organischen Solvenzien, unl. in Alkalien, l. in verd. w. HCl. Ein wahrscheinlich mit

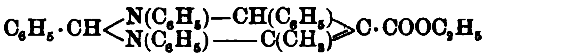
$$\text{I.}\quad CO{<}^{CH=CH-C_6H_5}_{CH_2-CH(NH\cdot C_6H_5)-C_6H_5} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5\cdot NH-N\ \ CH(NH\cdot C_6H_5)-C_6H_5 \\ CH_3\cdot\overset{\|}{C}-\overset{|}{C}H-COOC_2H_5 \end{array}$$

diesem stereoisomeres Oxim — seine Konfiguration, ob „syn" oder „anti", liefs sich bisher nicht ermitteln — gewann Vf. durch Behandlung des Rohprod. mit A., sd. Bzl., Aceton und Fällen der Acetonlsg. mit 50%ig. A. Farbloses, krystallinisches Pulver, $C_{19}H_{22}N_2O_3$, F. 153° unter Zers., in A. weit weniger l., als sein Isomeres, in das es bei längerem Aufbewahren sich umwandelt. Nur das Oxim, F. 153°, liefert beim Erhitzen mit 4 Tln. Essigsäureanhydrid u. bei sofortiger Abkühlung u. Zers. des überschüssigen Anhydrids mit W. unter starker Kühlung ein *Acetylderivat*, $C_{21}H_{24}N_2O_4$, aus verd. A. lange, glänzende Nadeln, F. 114°.

III. Phenylhydrazone der Benzalanilacetessigester. Wie die Oxime, erhält man auch die Phenylhydrazone der Benzalanilacetessigester nur auf indirektem Wege, durch Addition von Benzalanilin an das Phenylhydrazon des Acetessigesters. Das dabei entstehende Reaktionsprod. wird in k. Chlf. gel., durch Lg. gefällt u. bildet dann eine weiße, amorphe M. von der Zus. $C_{25}H_{27}N_3O_2$ (Formel II. oder III.), F. 79—80° unter Zers., unl. in W., Ä., KOH, mit verd. HCl sich zers.,

III. 

swl. in Bzl., Lg., sll. in Chlf. Aus den Mutterlaugen scheiden sich noch deutliche Krystalle eines wahrscheinlich stereoisomeren Hydrazons, $C_{25}H_{27}N_3O_2$, F. 138—139°, aus, in das auch das niedriger schmelzende beim längeren Erwärmen mit Lg. überzugehen scheint.

IV. 

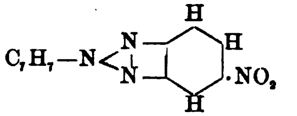
IV. Einwirkung von Essigsäure auf Benzalanilacetessigester. Beim Erhitzen des Esters mit dem gleichen Gewicht Eg., verd. mit dem gleichen Volum A., auf dem Wasserbade, bis vollständige Lsg. eingetreten, erhält man schließlich nach erneutem Erhitzen mit A. und längerem Stehenlassen wohl ausgebildete Krystalle, F. 155—156°, von der Zus. $C_{32}H_{30}N_2O_2$. Vf. hält diesen Körper, der J, Br addiert, für ein *m-Diazinderivat* von Formel IV., entstanden nach dem Schema:

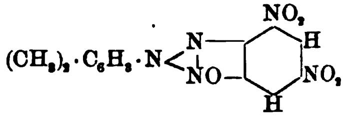
$$\underset{\text{Acetessigester}}{CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3} + \underset{\text{Benzalanilin}}{2C_{13}H_{11}N} = H_2O + C_{32}H_{30}N_2O_2.$$

Doch bedarf diese Auffassung noch der Bestätigung durch weitere Verss.

V. Spontane Umwandlung des rohen Benzalanilacetessigesters in den Diphenyldihydrolutidindicarbonsäureester. Vf. beobachtete diese Umwandlung des Benzalanilacetessigesters nach sechsmonatlichem Aufbewahren, indem offenbar 2 Mol. Acetessigester mit 1 Mol. Benzalanilin sich zu dem schon von LACHOWICZ (Monatshefte f. Chemie **17**. 343; C. **96**. II. 730) beschriebenen Diphenyldihydrolutidindicarbonsäureester, $C_{25}H_{27}NO_4$, F. 156°, kondensieren. — VI. Destillation des Benzalanilacetessigesters. Neben Acetessigester erhielt Vf. dabei *Diphenylharnstoff*, $CO(NH\cdot C_6H_5)_2$, F. 234°, einen Körper, den auch KNORR (LIEBIG's Ann. **236**. 276) bei der Trockendestillation von Acetanilid erhalten hatte. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 22—35. 2/9. [7/6.] Lab. des Prof. SCHIFF. Pisa.) ROTH.

C. Willgerodt und **Hermann Klein**, *Über p-Tolylpseudoazimidonitrobenzol, sowie über Pikryl- u. o-p-Dinitrophenyl-as-m-xylidin u. Derivate derselben.* (Unterss. aus dem Lab. der Univ. Freiburg i. B. CXCII.) I. *p-Tolylpseudoazimidonitrobenzol*, $C_{13}H_{10}N_4O_2$ (I.). B. Aus p-Tolylhydrazin, α-Dinitrochlorbenzol und $NaHCO_3$ in sd. alkoh. Lsg. (vergl. OTTO MAYER, Diss. 1889). Gelbe Nadeln aus A. F. 165—166°.

I. 

II. 

Durch Reduktion mit $SnCl_2$ entsteht *p-Tolylpseudoazimidoamidobenzol*, $C_{13}H_{12}N_4 = H_3C\cdot C_6H_4\cdot N_3 : C_6H_3\cdot NH_2$. Krystallisiert aus A. gewöhnlich in gelben Blättchen, manchmal in grünlichen Nadeln. F. 212—213°. Die Lsgg. in neutralen organischen Mitteln sind meist gelb und fluoreszieren bis auf die in CS_2 u. Lg. Die der Salze fluoreszieren nicht. $C_{13}H_{12}N_4\cdot HCl$; krystallinisches, graues Pulver; in W. wl., in

A. fast unl., $(C_{13}H_{12}N_4)_2\cdot PtCl_6H_2$; gelbes Pulver. $C_{13}H_{12}N_4\cdot H_2SO_4$; schmutzig weifs, amorph. $C_{13}H_{12}N_4\cdot HNO_3$; gelbes Pulver. — *p-Tolylpseudoazimidobenzol*, $C_{13}H_{11}N_3$ $= H_3C\cdot C_6H_4\cdot N_3:C_6H_4$. B. Aus seiner Amidoverb. durch Diazotieren und Kochen mit A. Lange, weifse, glänzende Nadeln aus A. F. 114°. Mit Wasserdampf destillierbar. In W. unl., in A. u. Eg. l., in Ä., Chlf. u. Bzl. sll.

II. *as-m-Xylylhydrazin*, $C_6H_3(CH_3)_2\cdot NH\cdot NH_2$. Darst. Aus diazotiertem as-m-Xylidin und $SnCl_2$. Zerlegung des Zinndoppelsalzes mit H_2S und des Salzes durch Kali. Weifse, krystallinische Blätter. Wird durch Licht und Luft leicht verändert. Salzsaures Salz, weifse, glänzende Blätter. Durch Pikrylchlorid in k. A. entsteht: *Pikryl-as-m-xylylhydrazin*, $C_{14}H_{13}N_5O_6 = C_6H_3(CH_3)_2\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Feine, gelbe Nädelchen aus A. F. 160°. In organischen Mitteln ll. Durch sd. Eg. entsteht daraus *as-m-Xylylazinitrosodinitrobenzol*, $C_{14}H_{11}N_5O_5$ (II.). Schöne, glänzende, goldgelbe Blättchen aus Eg. F. 192°. In W. unl., in organischen Mitteln ll. Geht durch sd. A. oder besser KJ und sd. Eg. über in *as-m-Xylylpseudoazimidodinitrobenzol*, das durch diese Mittel auch direkt aus Pikryl-as-m-xylylhydrazin entsteht. $C_{14}H_{11}N_5O_4 = C_6H_3(CH_3)_2\cdot N_3:C_6H_2(NO_2)_2$. Gelbe, glänzende Nadeln aus A. F. 125°. In W. unl., in organischen Mitteln mehr oder weniger l. — Durch längeres Kochen mit KJ und Eg. entsteht aus as-m-Xylylazinitrosodinitrobenzol die *Nitronitrosoverbindung*, $C_{14}H_{11}N_5O_3 = C_6H_3(CH_3)_2\cdot N_3:C_6H_2(NO)(NO_2)$ oder $C_6H_3(CH_3)_2$—

O=N———
-N<>N—$C_6H_2\cdot NO_2$. Braune, feine Nädelchen aus A. F. 116°. In W. unl., in
N———

organischen Mitteln l. — *s-Trinitrophenyl-as-azo-m-xylol*, $C_{14}H_{11}N_5O_6 = C_6H_2(NO_2)_3\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. B. Aus der Hydrazinverb. durch Chroms. in k. Eg. Schöne, rötliche, glänzende Blätter. F. 215—216°. In W. unl., in organischen Mitteln l.

III. *o-p-Dinitrophenyl-as-m-xylylhydrazin*, $C_{14}H_{14}N_4O_4 = C_6H_3(CH_3)_2\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. B. Aus α-Dinitrochlorbenzol u. as-m-Xylylhydrazin in h. A. Weiche, gelbe, glänzende Nädelchen aus A. F. 179°. Unl. in W., in organischen Mitteln ll. Durch sd. Eg. entsteht daraus *as-m-Xylylazinitrosonitrobenzol*:

$$C_{14}H_{12}N_4O_3 = C_6H_3(CH_3)_2\text{—N—N—}C_6H_3\cdot NO_2.$$
$$\text{ON———}$$

Dicke, rein gelbe Blätter aus Eg. Zers. gegen 158°. In W. unl., in organischen Mitteln. l. — *as-m-Xylylpseudoazimidonitrobenzol*, $C_{14}H_{12}N_4O_2 = C_6H_3(CH_3)_2\cdot N_3:C_6H_3(NH_2)$. B. Aus o-p-Dinitrophenyl-as-m-xylylhydrazin durch KJ in sd. Eg. Bräunlich-gelbe Nadeln aus A. F. 138°. In W. unl., in A. u. Ä. wl., in Eg., Chlf. und Bzl. ll. — *o-p-Dinitrophenyl-as-azo-m-xylol*, $C_{14}H_{12}N_4O_4 = C_6H_3(NO_2)_2\cdot N_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. B. Aus der Hydrazinverb. durch CrO_3 in k. Eg. Feine, glänzende, rote Nädelchen aus Eg. F. 204°. In W. unl., in A. wl., in Eg., Chlf. u. Bzl. ll. (J. pr. Chem. [2] **60**. 97—112. 26/8. [10/4.] Freiburg i. B.) Rassow.

O. Kym, *Zur Kenntnis einiger amidierter α-Phenylbenzimidazolderivate.* Im Anschlufs an seine Arbeit über analoge Benzoxazolabkömmlinge (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1427; C. **99**. II. 102) beschreibt der Vf. die folgenden Verbb.: *Benzoyl-2,4-dinitranilin*, $(NO_2)_2{}^{2,4}C_6H_3\cdot NH\cdot COC_6H_5$, aus 2,4-Dinitranilin und Benzoylchlorid bei 160—180°; Nadeln aus Eg. oder Xylol, F. 201—202° (vergl. Muttelet, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 519; C. **98**. II. 287); wird von $SnCl_2$ + HCl zu *α-Phenyl-m-aminobenzimidazol* (I.) reduziert. Der Vf. erhielt diese ebenfalls schon von Muttelet beschriebene Base aus verd. A. in rotstichigen Nädelchen vom F. 296—297°, die hartnäckig Krystallw. zurückhalten. — Acetylverb., $C_{15}H_{13}N_3O$. Blafsrötliche Nadeln aus verd. A., die bei etwa 165° Krystallfl. verlieren und bei 245—246° schm.; ll. in verd. Salzs.; stärkere S. fällt das in k. W. farblos l. Chlorhydrat. — *p-Nitrobenzoyl-2,4-*

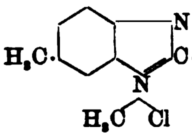
dinitranilin, $(NO_2)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, aus 2,4-Dinitranilin u. p-Nitrobenzoylchlorid; aus der Lsg. in viel sd. Eg. oder Aceton fällt h. W. blafsgelbe Nädelchen

I. $H_2N\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N=}>C\cdot C_6H_5$ II. $H_2N\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N=}>C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$

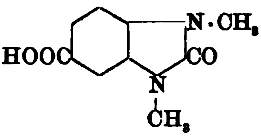
vom F. 195—196°. — *α-p-Aminophenyl-m-aminobenzimidazol* (II.), durch Reduktion der eben beschriebenen Verb. mit $SnCl_2$ + HCl erhalten; glänzende, bräunliche Nadeln aus verd. A., die bei 150° Krystallfl. abgeben und bei 235—236° schm.; die frisch gefällte Base ist in W. und namentlich A. ll.; die Lsgg., besonders die alkoh. und äth., erscheinen im auffallenden Licht violett. Das Acetylprod. ist swl. und schm. erst oberhalb 305°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2178—80. 25/9. [5/7.] Univ.-Lab. Zürich.) Stelzner.

Joh. Pinnow und **C. Sämann**, *Die Oxydation von Halogenalkylaten der Benzimidazole.* Bei der Einw. von $KMnO_4$ auf die in der Überschrift bezeichneten Körper entstehen halogenfreie Prodd., welche Imidazolonderivate sind; vielleicht verläuft die Rk. so, dafs durch Einw. des aus dem Permanganat frei werdenden Kalis zunächst Hydroxylderivate entstehen, die sich alsbald in Carbinole (z. B. IX.) umlagern, deren Oxydation zu Carbonylverbb. dann leicht erklärlich wäre. — *N,α,m-Trimethylbenzimidazolchlormethylat* (I.) wurde aus dem von Niementowski bereits (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1886; C. **87**. 1032) beschriebenen Jodmethylat durch Umsetzung mit Bleiacetat und Eindampfen des Filtrats vom PbJ_2 mit Salzs. (vergl. Pinnow, Koch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2854; C. **98**. I. 49) gewonnen; büschelförmige Nadeln mit 2 Mol. H_2O aus A. + viel Aceton, die bei 110° teilweise im Krystallwasser schm., dann wieder fest werden und bei 267° anfangen, sich etwas zu bräunen und zu sintern; sll. in W.; h. A.; wl. in k. Aceton; unl. in Ä. — Die Oxydation mit $KMnO_4$ ergab *N,N'-Dimethylbenzimidazolon-m-carbonsäure* (II.); zu

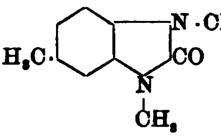
I.



II.

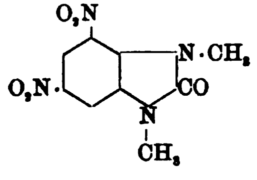


III.

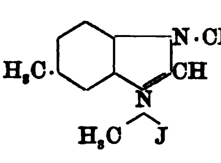


Warzen vereinigte Nadeln; F. 281—282°; ll. in h. Eg.; zl. in h. A., Essigester, Aceton; wl. in W.; unl. in Salzs. — Ca-Salz, $(C_{10}H_9N_2O_3)_2Ca + 3H_2O$. Zu Warzen vereinigte Nadeln; zl. in Methyl-, wl. in Äthyl-A. — Pb-Salz, $(C_{10}H_9N_2O_3)_2Pb + 3H_2O$. Glänzende Nadeln; wl. in k. W. — *N,N',m-Trimethylbenzimidazolon* (III.) entsteht als Nebenprod. bei der Darst. der Carbons. II.; Nadeln und Prismen aus Lg.; F. 103—104°; wl. in W., sonst ll.; das in Salzs. wl. Chlorhydrat wird von W.

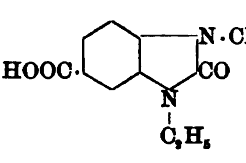
IV.



V.



VI.



zerlegt. — Durch Kochen der N,N'-Dimethylbenzimidazolon-m-carbonsäure mit Salpeters. der D. 1,345 erhält man ein *Dinitrodimethylbenzimidazolon*, wahrscheinlich der Formel IV.; Nadeln aus Eg., die bei 270° noch nicht schm. — *N,m-Dimethylbenzimidazol* bildet sich (vergl. Pinnow, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 3120; C. **98**. I.

378) in größerer Menge bei der Reduktion von m-Nitrodimethyl-p-toluidin mit Sn + sd. verd. Salzs. — *Jodmethylat* (V.), in Bzl.-Lsg. bei 100° erhalten; atlasglänzende Nadeln; sll. in h. W. — Chlormethylat, $C_{10}H_{13}N_2Cl + H_2O$. Zu Drusen vereinigte Nadeln aus A.-Aceton: F. 228—229°; die Oxydation mit $KMnO_4$ ergab die weiter oben beschriebene S. II. — *N,α,m-Trimethylbenzimidazolbromäthylat*, $C_{12}H_{17}N_2Br + \frac{1}{2}H_2O$. Rhomboidische Tafeln aus A.-Aceton; F. 236—237°; sll. in W., Eg., h. A., Essigester; wl. in k. Aceton; unl. in Ä. — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ entstand *N-Methyl-N'-äthylbenzimidazolon-m-carbonsäure* (VI.); zu Warzen vereinigte Nadeln; F. 233—234°; sll. in Eg., h. Essigester; ll. in h. A.; zl. in h. A., W., wl. in h. Bzl. — *N,α-Dimethylbenzimidazolchlormethylat*, $C_{10}H_{13}N_2Cl + 2H_2O$, aus dem Jodmethylat (O. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2841; C. **92**. II. 709) über das Acetat erhalten; aneinander gelagerte Prismen aus A.; von den 2 Mol. H_2O entweicht das eine schon unter 100°, das andere langsam bei 110—120°, schnell bei 140—150°; die wasserfreie Substanz schm. bei 241°. — Die Oxydation mit $KMnO_4$ führte zum *N,N'-Dimethylbenzimidazolon* (VII.); Nadeln aus W., bezw. Ä. und wenig Bzl.; F. 108,5—110°; ll. in A., Bzl., h. Ä.; zl. in h. Lg., W.; das in Salzs. wl. Chlorhydrat wird von W. alsbald zerlegt. — *N-Methylbenzimidazolon* (VIII.) entsteht bei der Einw. von Phosgen auf in Bzl. gel. o-Aminomethylanilin; Nadeln aus A.; F. 191 bis 192°; ll. in h. A.; zl. in h. W.; unl. in Ä.; das Na-Salz ist in W. ll., in verd.

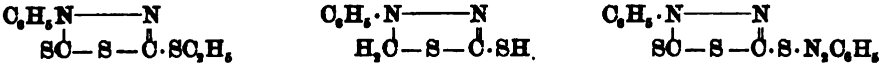
VII. $C_6H_4<^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}>CO$ VIII. $C_6H_4<^{N(CH_3)}_{NH}>CO$ IX. $C_6H_4<^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}>C<^{CH_3}_{OH}$

NaOH wl., dissociiert mit W. und giebt mit Jodmethyl bei 106° die Dimethylverb. VII. — Bei der Einw. von Natriummethylat oder h. wss. KOH auf das N,α-Dimethylbenzimidazolchlormethylat bildet sich *N,N',α-Trimethylbenzimidazolinol* (IX.); aneinander gelagerte, dünne Prismen aus Methylalkohol; F. 164—165°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2181—91. 25/9. [10/7.] II. Chem. Inst. Berlin und Univ.-Lab. Jena.)

Stelzner.

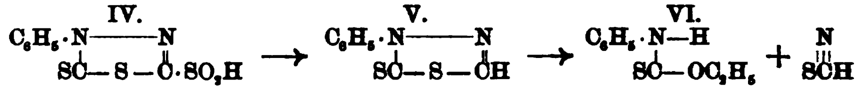
M. Busch, *Untersuchungen in der Biazolreihe* (Schluſs von J. pr. Ch. [2] **60**. 25; C. **99**. II. 375). 3. **W. Stramer**, *Über Phenyldithiobiazolonthiol* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2510). *Phenyldithiobiazolonthioäthan*, $C_{10}H_{10}N_2S_3$ (I.). B. Aus dem Kaliummerkaptid mit C_2H_5J. Groſse, silberglänzende Blätter aus A. F. 66°. Giebt in äther. Lsg. ein *Jodadditionsprod.*, $C_{10}H_{10}N_2S_3J_2$. Schöne, dunkelrote Prismen aus Bzl. F. 123°. Das Jod wird durch $Na_2S_2O_3$ leicht wieder herausgenommen. —

I. II. III.

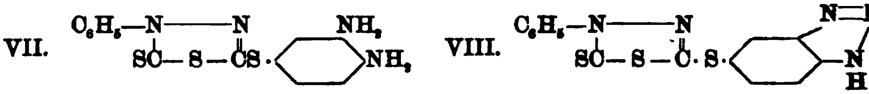


Durch Brom in CS_2 entsteht ein *Additionsprodukt*, prächtig seidenglänzende, orange Nadeln; F. 131°. Die h. Bzl.-Lsg. ist dunkelrot. Das Brom wird schon durch h. A. abgespalten. — *Äthylenverbindung des Phenyldithiobiazolonthiols*, $C_{18}H_{14}N_4S_6$ = $C_8H_5N_2S_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_8H_5N_2S_2$. B. Aus dem Kaliumsalz u. $C_2H_4Br_2$. Wasserhelle, derbe Prismen. F. 145°. In. h. Bzl. u. Chlf. ll., in A., Ä. wl. — *Benzylsulfid*, $C_{15}H_{12}N_2S_3$ = $C_8H_5N_2S_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Schwach gelbe, derbe Krystalle aus A. F. 93°. — *Benzoylverbindung*, $C_{15}H_{10}N_2S_3O$ = $C_8H_5N_2S_2 \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$. Glänzende, weiſse Nadeln aus A.-Chlf. Nur in sd. Bzl. und Chlf. ll. — Die Reduktion des Biazolonthiols mit Natriumamalgam in A. lieferte *Phenylthiobiazolinthiol* (II.) vom F. 112° (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2638). Durch Einw. von Diazobenzolchlorid auf Phenyldithiobiazolonthiolkalium entsteht ein intensiv gelber Nd., das *Diazosulfid* (III.). In Ä., Bzl. u. A. ll. Die äther. Lsg. hinterläſst ein gelbes, beim Trocknen

verpuffendes Öl. — Die bei der Spaltung des Disulfids des Phenyldithiobiazolonthiols mit alkoh. Kali als das eine Prod. zu erwartende *Sulfins*. (IV.) (Rk. von SCHILLER-OTTO) zerfällt gleich weiter in *Phenyldithiobiazolon* (V.), u. dieses in Rhodanwasserstoff u. *Phenylthiourethan* (VI.); wasserhelle. derbe Nadeln aus PAe. F. 72°.



4. **Jos. Wolff**, *Einwirkung von Aminbasen auf Phenyldithiobiazolondisulfid* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2140). *Phenyldithiobiazolondisulfid*, wird durch o-Phenylendiamin (2 Mol) in sd. A. gespalten zum Merkaptid des o-Phenylendiamins (lange, rosa Nadeln; F. 180°) u. *Phenyldithiobiazolonthio-o-diaminobenzol*, $C_{14}H_{12}N_4S_3$ (VII.).



Derbe Kryställchen aus Bzl. F. 159—160°. In h. A., Chlf., Bzl. l. Wird als salzs. Salz in h. A. durch Natriumnitrit in eine *Aximidoverbindung*, $C_{14}H_9N_5S_3$ (VIII.), verwandelt. Feine Nadeln aus A. oder Eg. F. 186—187°. Nur in A. und Eg. zl. Ist schwach sauer. — m-Phenylendiamin giebt neben dem Merkaptothiobiazolonsalz (derbe Nadeln) das *Phenyldithiobiazolonthio-m-diaminobenzol*, $C_{14}H_{12}N_4S_3 = C_8H_5N_2S_2\cdot S^1\cdot C_6H_3(NH_2)_2^{3,5}$. Farblose Nadeln aus A. F. 164—165°. In Ä., A., Bzl. wl. in Chlf. ll. Die alkoh. Lsg. fluoresziert grün. Das Chlorhydrat (feine, gelbe Nadeln) liefert in alkoh. Lsg. mit wss. Nitritlsg. einen *chrysoidinähnlichen Körper*, $C_{28}H_{21}N_9S_6 = C_8H_5N_2S_2\cdot S\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot N_2\cdot C_6H_2(NH_2)_2\cdot S\cdot C_8H_5N_2S_2$. Mkr. braunroter Nd. aus A., Eg. oder Bzl. F. unscharf 156—157°. — *p-Phenylendiamin* reagiert mit dem Disulfid gar nicht oder unter Verharzung. — α-Naphtylamin ergiebt leicht *Phenyldithiobiazolonthio-α-aminonaphtalin*, $C_{18}H_{13}N_3S_3 = C_8H_5N_2S_2\cdot S^4\cdot C_{10}H_6\cdot(NH_2)^1$. Weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus A., besser aus Chlf.-A. F. 132—133°. In organischen Mitteln in der Wärme l., ll. in Chlf. Chlorhydrat, $C_{18}H_{13}N_3S_3\cdot HCl$, farblose Nädelchen aus A. durch Ä. Liefert diazotiert und mit β-Naphtol gekuppelt einen *Azofarbstoff*, bordeauxrote Nadeln aus Eg. oder Bzl. F. 221—222°. — Durch β-Naphtylamin entsteht analog: *Phenyldithiobiazolonthio-β-aminonaphtalin*, $C_{18}H_{13}N_3S_3 = C_8H_5N_2S_2\cdot S^1\cdot C_{10}H_6(NH_2)^2$. Seidenglänzende, farblose Nadeln aus verd. A. F. 152°. In den gewöhnlichen Mitteln zl. Das Chlorhydrat (schwach gelbe Tafeln) liefert diazotiert u. mit β-Naphtol gekuppelt einen *Azofarbstoff*, $C_{28}H_{18}N_4S_3O = C_8H_5N_2S_2\cdot S^1\cdot C_{10}H_6\cdot N_2^2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Atlasglänzende, zinnoberrote Nädelchen aus Chlf.-A. F. 199 bis 200°. — Mit *Diphenylamin* reagiert das Disulfid gar nicht.

5. **Jos. Wolff**, *Über die Kondensationsprodukte des Phenyldithiobiazolonsulfamins mit Aldehyden und Ketonen*. Das *Biazolonhydrosulfamin*, $C_6H_5\cdot(C_2N_2S_2)\cdot S\cdot NH_2$ (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2133) liefert mit Formaldehyd, Acetaldehyd und Önanthol nur schmierige, verharzte Prodd., mit Furol erhält man: *Phenyldithiobiazolonfuralsulfim*, $C_{13}H_9N_3S_3O = C_6H_5\cdot(C_2N_2S_2)\cdot S\cdot N{:}CH\cdot C_4H_3O$. B. bei 80°. Farblose Nädelchen aus Chlf. durch A. F. 152°. In A. u. Ä. wl. Alkoh. Salzsäure spaltet in Bzl.-Ätherlsg. unter B. von *Furaldimchlorhydrat*, $C_5H_5NO\cdot HCl = C_4H_3O\cdot CH{:}NH(HCl)$, das auch aus Furfuramid und alkoh. Salzs., wenn auch nicht kryst., entsteht. Farblose, gefiederte Nädelchen. F. gegen 52°. Wird durch W. sofort gespalten. — *Phenyldithiobiazolon-m-nitrobenzalsulfim*, $C_{15}H_{10}N_4S_3O_2 = C_6H_5(N_2S_2C_2)\cdot S\cdot N{:}CH^1\cdot C_6H_4\cdot NO_2^3$. B. Durch m-Nitrobenzaldehyd in Chlf.-A. Feine, verfilzte Nädelchen. F. 173—174°. Zers. bei 200°. In Chlf. und Bzl. l. Wird erst bei 50° durch alkoh. Salzs. gespalten unter B. von *m-Nitrobenzaldimchlorhydrat*, $C_7H_6N_2O_2\cdot$

$HCl = NO_2^3 \cdot C_6H_4 \cdot CH^1 : NH(HCl)$. (Entsteht aus m-Trinitrohydrobenzamid durch alkoh. HCl nicht.) Feine, farblose Nädelchen. F. 249—250°. — *Phenyldithiobiazolon-p-methoxybenzalsulfim*, $C_6H_5(C_2N_2S_2) \cdot S \cdot N : CH^1 \cdot C_6H_4 \cdot O^4 \cdot CH_3$. Zu Drusen vereinigte, farblose Nadeln aus Chlf.-A. F. 145—146°. In Chlf. und Bzl. l. — *p-Methoxybenzaldimchlorhydrat*, $C_8H_9NO \cdot HCl = CH_3O^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH^1 : NH(HCl)$. Feine, farblose Nädelchen. F. (170°) 175—176°. — *Phenyldithiobiazolonpiperonalsulfim*, $C_{16}H_{11}N_2S_3O_2 = C_6H_5(C_2N_2S_2)S \cdot N : CH \cdot C_6H_3{<}{}^{O}_{O}{>}CH_2$. Feine, verfilzte Nädelchen aus Chlf.-A., seidenglänzende Nadeln aus Bzl. F. 183—184° unter Zers. — *Piperonalaldimchlorhydrat*, $C_8H_7NO_2 \cdot HCl = CH_2{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_3 \cdot CH : NH(HCl)$. Zu Flocken vereinigte, farblose Nädelchen aus Bzl. F. (180°) 229—230° unter Zers. — Aceton reagiert mit Phenyldithiobiazolonhydrosulfamin heftig nach der Gleichung:

$$3C_8H_5N_2S_2 \cdot SNH_2 + 2CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + H_2 = H_2O + 2NH_3 +$$
$$C_8H_5N_2S_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \text{ (B.)} + C_8H_5N_2S_2 \cdot S \cdot NH(C_8H_5N_2S_2 \cdot S) \cdot C \cdot (CH_3)_2 \text{ (A.)},$$

indem eine ll. (B.) und eine wl. Verb. (A.) entsteht. *Verbindung* $C_{19}H_{17}N_5S_6$ (A.). Wasserhelle, glasglänzende, kleine Prismen aus Chlf. F. 186—187°. Nur in h. Chlf., Eg., Xylol und Amylalkohol l. Wird durch sd. Lauge oder Salzs. nicht, durch H_2SO_4 erst beim Erhitzen angegriffen. — *Verbindung*, $C_{11}H_{10}N_2S_3O$ (B.). Gelbliche Nädelchen aus verd. A. F. 98—99°. In den gebräuchlichen Mitteln ll. Gegen SS. und Basen indifferent. — Durch Methyläthylketon entsteht nach der Gleichung:

$$2C_8H_5N_2S_2 \cdot S \cdot NH_2 + CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5 + 4H = H_2O + 2NH_3 +$$
$$(C_8H_5N_2S_2 \cdot S)_2 : C : (CH_3)_2$$

eine *Verbindung* $C_{20}H_{18}N_4S_6$, als gelbes, aromatisch riechendes Öl. Ein analoges Prod. wird mit Methylpropylketon gewonnen. — Acetophenon liefert die der Verb. A. analoge *Verbindung* $C_{24}H_{19}N_5S_6 = C_8H_5N_2S_2 \cdot S \cdot NH \cdot (C_8H_5N_2S_2 \cdot S) : C(CH_3)(C_6H_5)$. Derbe Prismen aus Chlf. durch A. F. 158—159°.

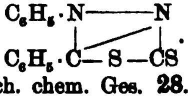
6. **H. von Baur-Breitenfeld**, *Über p-Tolyldithiobiazolonthiol. p-Tolyldithiobiazolonthiol*, $C_9H_8N_2S_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (C_2N_2S_2) \cdot SH$. B. Als Kaliumsalz aus p-Tolylhydrazin, CS_2 und KOH in sd. A.; durch Ansäuern der wss. Lsg. entsteht das freie Thiol. Gelbliche Nadeln aus Ä.-PAe. F. 155°. Oxydiert sich leicht. Giebt eine *Benzoylverbindung*, $C_9H_7N_2S_3 \cdot COC_6H_5$, feine, weiße Nädelchen. F. 100°; eine *Acetylverbindung*, gelbliche, lange, glänzende Nadeln, F. 158°; ein *Methylsulfid*, $C_9H_7N_2S_2 \cdot S \cdot CH_3$, weiße Nadeln aus A., F. 115—116°. — *p-Tolyldithiobiazolondisulfid*, $C_{18}H_{14}N_4S_6 = C_9H_7N_2S_2 \cdot S_2 \cdot C_9H_7N_2S_2$. B. Durch $FeCl_3$. Feine, gelbe Nädelchen aus Chlf. durch A., orangegelbe, klare Prismen aus Bzl.-A. F. 139—140°. Färbt sich an der Luft rubinrot. — *p-Tolyldithiobiazolonsulfonsaures Kalium*, $C_9H_7N_2S_2 \cdot SO_3K$. B. Durch $KMnO_4$ aus dem Merkaptid. Schöne, lange, farblose Nadeln. In W. und A. l. $(C_9H_7N_2S_2 \cdot SO_3)_2Ba$, glänzende, weiße Blättchen oder Nadeln. Die freie S. geht beim Eindampfen des K-Salzes mit H_2SO_4 u. Extrahieren in Ä., und krystallisiert aus A.-PAe. in feinen, glänzenden, sehr hygroskopischen Nadeln. — p-Tolyldithiobiazolonthiol läßt sich, wenn auch wenig glatt, durch Na-Amalgam teilweise entschwefeln zu *p-Tolylthiobiazolinthiol* (s. u.).

Über die Prodd. der Einw. von NH_3 u. Aminen auf p-Tolyldithiobiazolondisulfid. *p-Tolyldithiobiazolonhydrosulfamin*, $C_9H_9N_3S_3 = C_9H_7N_2S_2 \cdot S \cdot NH_2$. B. Durch alkoh. NH_3 und Fällen mit W. Feine, farblose Nadeln aus Bzl. F. 150°. In A., Ä., Chlf., Bzl. zl. Oxydiert sich an der Luft u. wird durch SS. zu Disulfid und Ammoniak zersetzt. — *p-Tolyldithiobiazolonäthylhydrosulfamin*, $C_{11}H_{13}N_3S_3 = C_9H_7N_2S_2 \cdot S \cdot NHC_2H_5$. Weiße, dünne Nadeln aus Bzl. F. 118—119°. — *p-Tolyl-*

dithiobiazolondimethylhydrosulfamin, $C_{11}H_{13}N_3S_3 = C_9H_7N_2S_2 \cdot S \cdot N(CH_3)_2$. Feine, weiſse Nadeln. F. 85°. Zersetzt sich leicht durch Mineralss. — Das entsprechende Prod. mit Diamylamin lieſs sich nicht gewinnen. — *p-Tolyldithiobiazolonthio-p-aminobenzol*, $C_{15}H_{13}N_3S_3 = C_9H_7N_2S_2 \cdot S^4 \cdot C_6H_4NH_2{}^1$. B. Durch Anilin in sd. A.; Fällung mit sehr verd. Essigs. Glänzende, derbe, fast farblose Krystalle aus A. F. 173°. In Bzl. und Chlf. ll., weniger in A. und Ä. Läſst sich diazotieren und mit β-Naphtol kuppeln. $C_{15}H_{13}N_3S_3 \cdot HCl$; weiſse, glänzende Nadeln aus A. $(C_{15}H_{13}N_3S_3)_2 \cdot PtCl_6H_2$; orangegelbes, mkr. Pulver. — *p-Tolyldithiobiazolonthiomethylaminobenzol*, $C_{16}H_{15}N_3S_3 = C_9H_7N_2S_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$. Weiſse Nadeln aus A. F. 184°. In Bzl., Chlf., Eg. l., in A., Ä., Essigester wl. Liefert mit HNO_2 ein *Nitrosamin*, $C_{16}H_{14}N_4S_3O$. Feine Nadeln. F. gegen 127°.

7. **Heinrich Münker**, *Über o-Tolyl-, α- und β-Naphtyldithiobiazolonthiol. o-Tolyldithiobiazolonthiol*, $C_9H_8N_2S_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (C_2N_2S_2) \cdot SH$. B. Wie die p-Verb., das K-Salz ist aber nicht zur Isolierung geeignet; das Prod. wird daher direkt mit S. zerlegt und Sulfhydrat von Disulfid (durch Oxydation entstanden) mit Soda getrennt. Weiſs und krystallinisch. In A., Ä., Bzl. u. Chlf. ll. Leicht oxydierbar. — *Methyläther*, $C_{10}H_{10}N_2S_3 = C_9H_7N_2S_2 \cdot S \cdot CH_3$. Weiſse Nadeln. F. 98°. — Das *Disulfid*, (hellgelbe Nadeln oder Blättchen aus Chlf.) giebt mit Anilin: *o-Tolyldithiobiazolonthioaminobenzol*, $C_{15}H_{13}N_3S_3 = C_9H_7N_2S_2 \cdot S^1 \cdot C_6H_4(NH_2)^4$. Reinigung durch das Chlorhydrat. Weiſse Nädelchen. F. 128°. — *α-Naphtyldithiobiazolonthiol*, $C_{12}H_8N_2S_3 = α\text{-}C_{10}H_7(C_2N_2S_2) \cdot SH$. B. Aus α-Naphtylhydrazin, CS_2 und KOH bei längerem Kochen mit A. Hellgelbe, harte Krystallwarzen aus Ä. F. 127°. Oxydiert sich leicht. — *Benzoylester*, $C_{12}H_7N_2S_2 \cdot S \cdot COC_6H_5$. Feine, gelbliche Nadeln aus A. F. 146°. — *Disulfid*, $C_{24}H_{14}N_4S_6 = (C_{12}H_7N_2S_2)_2S_2$. Hellgelbe Blättchen aus Chlf.-A. F. 228°. — *β-Naphtyldithiobiazolonthiol*, $C_{12}H_8N_2S_3 = β\text{-}C_{10}H_7 \cdot (C_2N_2S_2) \cdot SH$. Durch das K-Salz (weiſse Nadeln aus A.) isoliert. Farblose Nadeln aus Bzl. F. 160°. $(C_{12}H_7N_2S_2 \cdot S)_2Ba$; glänzende, gelbliche Blättchen. — *Methyläther*, $C_{13}H_{10}N_2S_3 = C_{12}H_7N_2S_2 \cdot S \cdot CH_3$. Weiſse Nadeln aus A. F. 112°. — *Disulfid*, $C_{24}H_{14}N_4S_6$. Gelbe Nädelchen. F. 188°. — Durch $KMnO_4$ entsteht aus dem Merkaptid das *β-Naphtyldithiobiazolonsulfosaure Kalium*, $C_{12}H_7N_2S_2 \cdot SO_3K + 1^1/_2H_2O$. Fleischfarbene, glänzende Nadeln. Verwittert über H_2SO_4. Die S. bildet bräunliche Blättchen, das Ba- u. Pb-Salz, glänzende Blättchen. — *o-Anisyldithiobiazolonthiol* (**Friedr. Best**), $C_9H_8N_2OS_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot (C_2N_2S_2) \cdot SH$. Aus o-Anisylhydrazin. Durchscheinende, gelbliche Prismen aus Bzl.-Lg. F. 119—120°. Beständiger als die anderen o-Derivate. — *Disulfid*, $C_{18}H_{14}N_4O_2S_6$. Gelbe Nadeln. F. 174—175°.

8. **M. Busch**, *Über die Einwirkung von Ammoniak u. Anilin auf Phenylmethylthiobiazolindisulfid.* Das aus *Phenylmethylthiobiazolinthiol* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2641) durch $FeCl_3$ gewonnene *Disulfid* wird von NH_3 und Anilin erst beim Erwärmen der alkoh. Lsg. gespalten und ergiebt neben Ammoniummerkaptid, resp. freiem Phenylmethylthiobiazolinthiol. nur Spaltungsprodd.: 1. *Phenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (F. 201°), resp. *Diphenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ (F. 176°).

9. **M. Busch**, *Phenyldithiocarbazinsäure und Benzoylchlorid. Phenyldithiocarbazinsaure Salze* liefern mit Halogenalkylen leicht Ester [**J. Becker**. *Äthylester*, $C_9H_{12}N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CSS \cdot C_2H_5$. Schöne, wasserhelle Prismen aus A. F. 127°. *Benzylester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CSS \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Prächtige, wasserhelle Prismen aus Bzl. F. 164°. Beide zers. sich beim Liegen], durch C_6H_5COCl entsteht aber unter Wasserabspaltung *Diphenylisothiobiazolon*,  . Glänzende, orange Blättchen aus A. F. 223—224° (siehe Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2645). Nebenher

bildet sich *Dibenzoylphenylhydrazin*, $C_6H_5\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Weiße Nadeln. F. 177—178°.

10. **M. Busch**, *Über Biazoline aus p-Tolyldithiocarbazinsäure und deren Ester.* (Zum Teil mitbearbeitet von **E. Lingenbrink.**) Das p-tolyldithiocarbazinsaure Kalium, $C_7H_7\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot SK$, ist auch in A. l. Weiße, glänzende Nadeln. Setzt sich in A. mit Halogenalkylen schon bei gewöhnlicher Temperatur um. *Methylester*, $C_7H_7\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot SCH_3$; glasglänzende, farblose Nadeln; F. 149°; ll. *Äthylester*; schön ausgebildete, wasserhelle Säulen aus A.; F. 128°. *Benzylester*; farblose Nadeln; F. 146°; in A. wl., in Ä. und Bzl. ll. — Mit $C_2H_4Br_2$ entsteht *p-Tolylpentahydro-1-2-4-diazthin*, $C_{10}H_{12}N_2S_2 = \begin{array}{l} H_2C—N(C_7H_7)—NH \\ H_2C——S——CS \end{array}$. (Auch das *Phenyldiazthin*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 2516, entsteht schon in der Kälte.) Zu Büscheln vereinigte, spießige Krystalle aus Bzl.-Lg.; F. 124°. Außer in Lg. ll. $FeCl_3$ oxydiert zu blauschwarzem Prod. — *p-Tolylthiobiazolinthiol*, $C_9H_{10}N_2S_2 = \begin{array}{l} C_7H_7\cdot N——N \\ H_2C\cdot S\cdot C\cdot SH \end{array}$. B. Durch Formaldehyd aus tolyldithiocarbazinsaurem Kalium und Fällung mit Salzs. Schöne, weiße Blättchen aus Bzl. Zeigt, frisch dargestellt, F. 80°; nach Stehen 103 bis 105°. Außer in Lg. ll. Soda u. Alkalien lösen unter Salzbildung; die letzteren spalten in der Wärme. Durch $FeCl_3$ entsteht das *Disulfid* (orangerote Nadeln aus Chlf.-A.; F. 102°), das beim F. zerfällt in das Thiol und *p-Tolylisothiobiazolon*, $C_9H_8N_2S_2 = \begin{array}{l} C_7H_7\cdot N——N \\ HC—S—CS \end{array}$. Zu Büscheln vereinigte, gelbe Nadeln; F. 198°. In den gewöhnlichen Mitteln wl. Addiert sd. CH_3J zum *Jodmethylat*, $C_9H_8N_2S_2\cdot CH_3J$. Lange, gelbe Nadeln aus Chlf. Bei der Entfernung des Halogens mit Alkali oder Soda entsteht ein gelbes Öl.

p-Tolylmethylthiobiazolonthiol, $C_{10}H_{12}N_2S_2 = \begin{array}{l} C_7H_7N——N \\ CH_3\cdot HC—S—C\cdot SH \end{array}$. B. Durch Acetaldehyd. Schöne, wasserklare Prismen aus Bzl. F. 143°. Dem vorigen ähnlich. Natriumsalz, silberglänzende Blättchen. Das *Disulfid* (glänzende, orange Blättchen aus Chlf.-A. F. 123°) spaltet sich erst bei 100° in Chlf.-Lsg. in Thiol und *p-Tolylmethylisothiobiazolon*, $C_{10}H_{10}N_2S_2$. Silberglänzende, graue Blättchen aus Chlf.-A. Anilin spaltet das Disulfid in sd. A. zu *1-p-Tolyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_7H_7\cdot NH\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. — *p-Tolylmethylthiobiazolinthiomethan*, $C_{11}H_{14}N_2S_2 = C_7H_7\cdot (CH_3):(C_2N_2HS)\cdot S\cdot CH_3$. B. Aus Dithiocarbazinsäuremethylester und Acetaldehyd. Farblose, glänzende Nadeln aus k. A. F. 50°. In den gebräuchlichen Mitteln ll. Die entsprechenden Äthyl- und Benzylsulfide sind gelbe Öle. — *p-Tolylphenylthiobiazolinthiomethan*, $C_{16}H_{16}N_2S_2 = C_7H_7(C_6H_5):(C_2N_2HS)\cdot SCH_3$. B. Beim Erhitzen des Esters mit Benzaldehyd auf dem Wasserbad. Derbe, glasglänzende, weiße Nadeln aus A. F. 99°. Das *Äthylsulfid* ist ähnlich (F. 89°); *Benzylsulfid* (feine Nadeln aus A. F. 105°) ist weniger l.

11. **Fried. Best**, *Über o-Anisyl-, α- und β-Naphtyldithiocarbazinsäure und Derivate derselben. o-Anisyldithiocarbazinsaures Kalium*, $CH_3O^1\cdot C_6H_4\cdot N^2H\cdot NH\cdot CS\cdot SK$ (mikr. weiße Blättchen aus A.; ll.), giebt mit Äthylenbromid *o-Anisylpentahydro-1-3-5-diazthin*, $C_{10}H_{12}N_2S_2O = \begin{array}{l} H_2C—N(C_7H_7O)—NH \\ H_2C——S——CS \end{array}$. Lange Spieße aus verd. A., derbe Nadeln aus Lg. F. 85—86°. Außer in Lg. sll. $C_{10}H_{12}N_2S_2O\cdot HCl$; weiße Nädelchen aus Alkohol; F. 163—164°. — *Acetylverbindung*, $C_{12}H_{14}N_2S_2O_2 = C_{10}H_{11}N_2S_2O\cdot CO\cdot CH_3$. B. Durch sd. Acetanhydrid. Derbe, weiße Krystalle aus Bzl. F. 150°. — *o-Anisyldimethylthiobiazolinthiol*, $C_{10}H_{12}N_2S_2O = C_7H_7O(CH_3):$

$(C_2N_2 \cdot HS) \cdot SH$. B. Aus dem dithiocarbazinsauren Kalium durch Acetaldehyd. Schöne, große, gelbliche Prismen aus Bzl. F. 149°. In A. und Bzl. ll.

α-Naphtyldithiocarbazinsaures Kalium, $\alpha\text{-}C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot SK$. Weiße Blättchen; zers. sich an der Luft; in A. und W. ll. — *Methylester*, $C_{12}H_{12}N_2S_2 = \alpha\text{-}C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot SCH_3$. Weiße Nadeln von pilzähnlichem Geruch. F. unter Zers. bei 160°. Der *Äthylester* ist sehr ähnlich. F. 124°. *Benzylester*, weiße Nadeln aus A. F. 127°; geruchlos. — *α-Naphtyldiazthin*:

$$C_{13}H_{12}N_2S_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{—}N(C_{10}H_7)\text{—}NH \\ H_2C\text{———}S\text{———}CS \end{array}.$$

B. Durch Äthylenbromid. Derbe, gelbliche Krystalle aus Bzl. F. 148°. In h. A. und Bzl. l. $C_{13}H_{12}N_2S_2 \cdot HCl$; glänzende, gelbliche Nadeln aus A. F. 182—183°. — *α-Naphtylphenyldithioisobiazolon*,

$$C_{18}H_{12}N_2S_2 = \begin{array}{l} C_{10}H_7\text{—}N\text{———}N \\ C_6H_5 \cdot C\text{—}S\text{—}CS \end{array}.$$

B. Aus dem dithiocarbazinsauren Kalium u. $C_6H_5 \cdot COCl$ in der Kälte. Goldgelbe, büschelförmig geordnete Nadeln aus Chlf.-A. F. 207°. Nur in Chlf. ll. Wird durch Alkali gespalten. — Das carbazinsaure Kalium gab mit Formaldehyd kein faßbares Produkt, mit Acetaldehyd: *α-Naphtylmethylthiobiazolinthiol*, $C_{13}H_{12}N_2S_2 = C_{10}H_7(CH_3)(C_2N_2 \cdot HS)SH$. Durchsichtige, gelbe Nadeln aus Ä.-PAe. F. 164°. In A., Bzl., Chlf. ll., in PAe. wl. Das Natriumsalz (weiße, glänzende Blättchen) ist in konz. Lauge wl. Das *Disulfid* ist ölig. — *α-Naphtylmethylthiobiazolinthiomethan*:

$$C_{14}H_{14}N_2S_2 = \begin{array}{l} C_{10}H_7 \cdot N\text{———}N \\ CH_3 \cdot HC\text{—}S\text{—}C \cdot S \cdot CH_3 \end{array}.$$

B. Aus dem Biazolonthiol durch CH_3J oder aus dem Methylester der Carbazins. durch Acetaldehyd. Glasglänzende, durchsichtige Nadeln aus Lg. F. 108°. In A., Ä., Bzl. ll. — Benzaldehyd reagiert mit dem Ester der Carbazins. erst bei 120°; das Prod. ist amorph.

β-Naphtyldithiocarbazinsaures Kalium, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot SK$. B. Aus β-Naphtylhydrazin, CS_2 und alkoh. Kali. Glänzende Nädelchen aus A. F. 112°. In W. sll., in A. l. — *Methylester*, kleine, weiße Nadeln von eigentümlichem Geruch. F. 143 bis 144°. — *Äthylester*, dem vorigen ähnlich; F. 142—143°; beide färben sich an der Luft. Der beständigere *Benzylester* hat F. 171°. — *β-Naphtyldiazthin*, $C_{13}H_{12}N_2S_2 =$

$$\begin{array}{l} H_2C\text{—}N(C_{10}H_7)\text{—}NH \\ H_2C\text{———}S\text{———}CS \end{array}.$$

B. Durch $C_2H_4Br_2$. Färbt sich an der Luft sofort dunkel. Chlorhydrat, $C_{13}H_{12}N_2S_2 \cdot HCl$, hellgelbe Nädelchen aus A., F. 200—201°, beständig. — *β-Naphtylphenylisodithiobiazolon*,

$$C_{18}H_{12}N_2S_2 = \begin{array}{l} C_{10}H_7N\text{———}N \\ C_6H_5 \cdot C\text{—}S\text{—}C:S \end{array}.$$

B. Aus dem Kaliumsalz durch C_6H_5COCl. Gelbe, radial zusammenstehende Nädelchen aus Chlf.-A. F. 212—213°. Der α-Verb. ähnlich. — *β-Naphtylthiobiazolinthiol*, $C_{12}H_{10}N_2S_2 = C_{10}H_7(C_2H_2N_2S) \cdot SH$. B. Durch CH_2O. Gelbliche Prismen aus Bzl. F. 115°. — *β-Naphtylmethylthiobiazolinthiol*, $C_{13}H_{12}N_2S_2 = C_{10}H_7(CH_3)(C_2HN_2S) \cdot SH$. B. Durch Acetaldehyd in der Kälte. Klare, schwach gelbe Prismen aus Bzl. F. 164—165°. In A. zwl. In Soda l. Wird durch h. Ätzalkali gespalten.

12. **Alfred Stern**, *Über die Einwirkung von Ketonen auf Phenyldithiocarbazinsäure.* Aus phenyldithiocarbazinsaurem Kalium und Aceton in wss. Lsg. entsteht in geringer Menge: *Phenyldimethylthiobiazolinthiol*,

$$C_{10}H_{12}N_2S_2 = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N\text{———}N \\ (CH_3)_2 \cdot C\text{—}S\text{—}C.SH \end{array}.$$

Beim Ansäuern mit Essigs. fällt nur die unveränderte Carbazins., mit HCl das Thiol aus. Große Krystalle aus Bzl.-Lg. F. 135—136°. In den gewöhnlichen Mitteln ll.

In Alkalien u. Carbonaten ll.; die alkal. Lsg. zers. sich in der Wärme; in der Kälte fallen durch konz. Laugen die Merkaptide aus. $C_{10}H_{11}N_2S_2K + 2H_2O$; weifse, glänzende Krystalle. Durch Jod oder Jodmethyl wird der Biazolinring gesprengt. — *Phenyläthylmethylthiobiazolinthiol*, $C_{11}H_{14}N_2S_2 = C_6H_5 \cdot N —— N$ / $CH_3(C_2H_5) \cdot C — S — C \cdot SH$. B. Durch Äthylmethylketon in noch geringerer Ausbeute. Weifse Nadeln aus Bzl.-PAe. F. 158° unter Zers. Dem vorigen ähnlich. — Aceton reagiert überhaupt nicht mehr unter Biazolinbildung; ebenso die Ester der Dithiocarbazins. mit Ketonen überhaupt.

13. **Alfred Stern**, *Über Biazolbildung bei der Phenylcarbazinsäure und der Phenylthiocarbazinsäure. Phenylcarbazinsaures Kalium*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot COOK$. B. Aus dem Phenylhydrazinsalz durch alkoh. Kali und Abkühlung. Schöne, glänzende Nadeln aus A. F. 243° unter Zers. In W. ll. Wird schon durch CO_2 zers., ebenso durch Halogenalkyl, Acetaldehyd, CS_2; mit Phosgen erhält man: *Diphenylurazin*, $C_{14}H_{12}N_4O_2$ (ein Triazolderivat?), F. 264°, aber kein Biazolon. — *Phenylcarbazinsäureäthylester* reagiert in sd. Toluol mit $COCl_2$ unter B. des *Chlorids* des *Phenylhydrazin-α-β-dicarbonsäuremonoäthylesters*, $C_{10}H_{11}N_2O_3Cl = C_6H_5 \cdot N(COCl) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Glänzende, weifse Nädelchen aus Ligroin. F. 101°. Auch in h. W. ll. Durch Dest. oder Alkali wird HCl abgespalten unter B. von *Äthoxyphenylbiazolon*, $C_{10}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5 \cdot N —— N$ / $OC — O — CO \cdot C_2H_5$. Schöne, helle Prismen aus A. F. 72°, Kp. 270°. In A., Bzl., Ä., Chlf. ll., in PAe. wl. Sehr beständig. — *Chlorid*, $C_{10}H_{11}N_2 \cdot SO_2Cl = C_6H_5 \cdot N(CSCl) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Phenylcarbazinsäureester und $CSCl_2$ in Toluol. Farblose Krystalle aus Bzl.-PAe. F. 116° unter Zers. In den meisten Mitteln ll. Geht durch Alkali über in *Äthoxyphenyl-ψ-thiobiazolon*, $C_{10}H_{10} \cdot N_2O_2S = C_6H_5 \cdot N —— N$ / $SC — O — C \cdot O \cdot C_2H_5$. Grofse, weifse Nadeln aus A. F. 59°. Nicht so beständig, wie das schwefelfreie Prod. — Mit Acetaldehyd reagiert der Phenylcarbazinsäureester nicht. — *Phenylthiocarbazinsaures Kalium*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot K + C_2H_5OH$. B. Aus dem Hydrazinsalz (s. Heller, Liebig's Ann. **263**. 269) durch alkoh. Kali in der Kälte. Derbe, weifse Krystalle aus A. In W. ll. Liefert mit Jod ein *Disulfid*, $C_{14}H_{14}N_4O_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot S—)_2$. Weifse, zersetzliche Masse. Das Kaliumsalz giebt mit Acetaldehyd nur Äthylidenphenylhydrazon, mit Halogenalkylen leicht die Ester. *Phenylthiocarbazinsäuremethylester*, $C_8H_{10}N_2 \cdot OS = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$. Schöne, weifse Nadeln aus A. F. 152°. Aufser in Lg. in den gewöhnlichen Mitteln ll. — *Äthylester*, $C_9H_{12}N_2OS = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$. Weifse Nadeln, F. 113°. Dem vorigen ähnlich. — *Benzylester*, $C_{14}H_{14} \cdot N_2OS = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot S \cdot C_7H_7$. Feine, weifse Nadeln aus A. F. 170°. In A. nicht ll. — *Phenylbiazolonthiomethan*, $C_9H_8N_2O_2S = C_6H_5N —— N$ / $OC — O — C \cdot S \cdot CH_3$. B. Aus dem Methylester durch Phosgen bei 100° in geringer Ausbeute. Grofse, wasserklare, verwachsene Säulen aus PAe. F. 55—56°. In A., Ä., Bzl., Chlf. ll., in PAe. wl., in W. unl. (J. pr. Chem. [2] **60**. 187—243. 26/8. Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.)

Rassow.

George Young, *Über Darstellung und Eigenschaften der Naphtylharnstoffe.* Die von Walther und Wlodkowski (J. pr. Chem. [2] **59**. 266; C. **99**. I. 1193) beschriebenen *α-* und *β-Naphtylharnstoffe* hat Vf. schon früher mit Ernest Clark (J. Chem. Soc. London **1897**. 1200; C. **98**. I. 342) dargestellt u. dieselben Beobachtungen beim Schmelzen der Prodd. gemacht. Da der durch Erhitzen der Monoverb. gewonnene *β-Dinaphtylharnstoff* immer etwas Cyanurs. enthält, mufs er auch mit verd. Sodalsg. ausgezogen werden. Federförmige Nadeln aus Amylacetat, F. 289 bis

290°. — *α-Dinaphtylharnstoff*, ebenso gereinigt, bildet feine, weiße Nadeln, F. 284 bis 286°. In h. Amylalkohol l., in h. A. wl. (J. pr. Chem. [2] 66. 255—56. 26/8. [18/5.] Sheffield. University-College.) Rassow.

V. Merz u. H. Strasser, *Über die naphtylierten Benzidine. α-Naphtylbenzidin*, $C_{22}H_{18}N_2$ = $H_2N \cdot C_{12}H_8 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. Darst. aus Benzidin mit α-Naphtol unter Luftabschluß bei 250—310°, bis die Wasserentw. vorüber. Reinigung der Schmelze durch Auskochen mit W. (verd. A. oder verd. Salzs.); Trennung von Dinaphtylverb. durch Dest. mit gespanntem Dampf oder im Vakuum; schließlich Umwandlung in das Sulfat in Bzl.-Lsg. mit H_2SO_4 von 15—20% und Extraktion der unveränderten Dinaphtylbase mit sd. Bzl. Büschelartig gruppierte, häufig etwas verflachte, fast farblose Stengel bis Prismen aus Bzl., F. 154—155°, Kp_{3-4}. 300—305°, Kp_{11-12}. 355 bis 360°, Kp_{30-35}. 380—390°, Kp_{755}. 500—505° fast ohne Zers. In k. A. und Ä. swl., in der Hitze wl., in sd. Bzl. ll. Die verd. Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit $NaNO_2$ grün, dann dunkelgrau, mit KNO_3 rotbraun. Einsäurige Base. Die Salze sind in W. so gut wie unl. und werden aus der Bzl.-Lsg. der Base gefällt. $C_{22}H_{18}N_2 \cdot HCl$; weiße M.; wird durch A. nur wenig gel., durch W. zers. $(C_{22}H_{18}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$; weiße Bröckchen; wird durch h. W. zers. — *α-Dinaphtylbenzidin*, $C_{32}H_{24}N_2$ = $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_{12}H_8 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. aus Benzidin mit $2^1/_2$—5 Mol. α-Naphtol durch längeres Erhitzen auf 230—330°. Reinigung durch Extraktion mit A. (in den A. gehen α-Naphtylenoxyd u. α-Naphtylbenzidin) und mit Benzoldampf. Perlmutterglänzende Blättchen aus Anilin, F. 244,5—245°, $Kp_{2-2,5}$. 365—366°. In sd. A. und Ä. swl., in Bzl. wl., in h. Anilin und Nitrobenzol ll. Mit Wasserdampf nicht ohne Zers. flüchtig. Sehr schwach basisch. Wird in Bzl.-Lsg. durch HCl gefällt. H_2SO_4 von 25% verändert es nicht. Die verd. Lsg. in konz. H_2SO_4 giebt mit $NaNO_2$ und KNO_3 grüne Färbungen. — *β-Naphtylbenzidin*, $C_{22}H_{18}N_2$ = $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_{12}H_8 \cdot NH_2$. Darst. wie bei der α-Verb. Reinigung mit HCl-haltigem, laugenhaltigem und reinem sd. W.; dann Dest. im Vakuum u. Extraktion des Sulfats mit Bzl. Durchsichtige, farblose, rhombische Täfelchen aus Bzl., F. 150—151°, $Kp_{2-2,5}$. 300—310°, Kp_{12-13}. 370—373°, Kp_{740}. 504—510° unter teilweiser Zers. In sd. A. und Ä. swl., in sd. Bzl. ll. Die Lsg. in konz. Schwefels. wird durch $NaNO_2$ grün-schwarz-braun, durch KNO_3 rotbraun. Die Salze sind wl. bis unl. $C_{22}H_{18}N_2 \cdot HCl$; kleine Nädelchen aus HCl-A.; durch W. dissociiert. $(C_{22}H_{18}N_2)_2H_2SO_4$, kreideweißes Pulver. — *β-Dinaphtylbenzidin*, $C_{32}H_{24}N_2$ = $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_{12}H_8 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. Darstellung und Reinigung wie bei der α-Verb. Feine Blättchen aus Bzl. oder Anilin, F. 238,5—239°, $Kp_{2-2,5}$. 375—376°. In A. und Ä. fast unl., in Bzl. zwl., in sd. Anilin sll. Sehr schwach basisch. Die Lsg. in H_2SO_4 wird mit $NaNO_2$ stahl-intensivblau, mit KNO_3 intensivblau. — *α-β-Dinaphtylbenzidin*, $C_{32}H_{24}N_2$ = α-$C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_{12}H_8 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$-β. Darst. aus den Mononaphtylverbb. mit Naphtol vom anderen Vorzeichen bei 270—300°. Büschelig gruppierte, weiße Nädelchen aus Bzl., F. 200,5—201°, $Kp_{2-2,5}$. 370°. Ist leichter l. als die $α_2$- und $β_2$-Verb. In h. A. und Ä. wl., in h. Bzl. zl., in h. Anilin sll. Die Bzl.-Lsg. rötet sich an der Luft. Die Lsg. in H_2SO_4 wird durch $NaNO_2$ und durch KNO_3 erst grün, dann stahlblau. Salzs. von 20% spaltet bei 200° glatt in Benzidin und Naphtole. — *Benzidin* hat F. 127,5—128°, Kp_{740}. 400—401°. (J. pr. Chem. [2] 60. 159—86. 26/8. Basel. Lab. der Baseler Chemischen Fabrik.) Rassow.

Francis E. Francis, *Einige Derivate des Dibenzylketons.* Bekanntlich giebt der Acetessigester mit Benzalanilin drei isomere Additionsprodd., welche nach den Unterss. von Schiff der Keto-, der Enol-, bezw. der gemischten Ketoenolform entsprechen. Nun giebt Dibenzylketon keine Eisenchloridrk., scheint also keine Enolform zu enthalten, dagegen tritt die Rk. ein, wenn man eine alkoh. Lsg. des Natriumsalzes bei —10° in verd. Schwefels. gießt und das ausgeschiedene Keton sofort prüft. Mit Benzalanilin bildet auch das Dibenzylketon drei isomere Additionsprodukte. Mischt

man gleiche Moleküle beider Substanzen zusammen, so erhält man einen langsam erstarrenden Sirup. Das *Additionsprodukt* $C_{28}H_{25}ON$ krystallisiert aus Bzl. in Nadeln vom F. 164,5° und giebt keine Eisenchloridrk. Krystallisiert man die Verb. aus Bzl. um, welches eine Spur Piperidin enthält, so entsteht das *Isomere* vom F. 174,5°, welches ebenfalls keine Eisenchloridrk. giebt. Krystallisiert man eines der beiden mehrmals aus Bzl. um, welches eine Spur Natriumäthylat enthält, so bildet sich das dritte *Isomere* vom F. 182,5°, welches aber ebenfalls keine Eisenchloridrk. giebt. Wenn die Substanzen denen von SCHIFF analog sind, so wäre die erste Verb. die gemischte, die zweite die Keto- und die dritte die Enolform. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein, sondern die Verb. vom F. 164,5° scheint die reine Keto- und die höchst schmelzende die reine Enolform darzustellen.

Analoge Verbb. liefert Desoxybenzoïn mit Benzalanilin. Zunächst entsteht ein *Additionsprodukt* $C_{27}H_{22}NO$, welches aus Chlf.-PAe. in farblosen Nadeln vom F. 154° krystallisiert. Aus piperidinhaltigen Lösungsmitteln krystallisiert die *zweite Modifikation* vom F. 166°. Daneben bildet sich in geringer Menge eine anscheinend gleich zusammengesetzte Verb. vom F. 188,5°. Die *dritte Modifikation*, vom F. 172,5°, krystallisiert aus natriumäthylathaltigem Bzl.-PAe. Die Verbb. sollen noch näher untersucht werden.

Das Dibenzyl liefert ein *Oxim* vom F. 125° und ein *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{20}N_2$, vom F. 128—129°. Nadeln, l. in Ä. u. sd. A. Wird leicht oxydiert. Bei der Einw. von Natriumäthylat auf die alkoh. Lsg. von Dibenzylketon scheint ein Wasserstoff desselben durch Natrium ersetzt zu werden, denn mit Jodäthyl entsteht ein Öl, das mit Hydroxylamin eine Verb. liefert, die in grofsen Prismen vom F. 106° krystallisiert und *Benzyl-α-äthylbenzylketoxim*, $C_{17}H_{19}NO$, zu sein scheint. Daneben entsteht in kleiner Menge anscheinend *Benzylphenyläthylen*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Krystalle vom F. 57° aus verdünntem A., Kp. ca. 276°. Es liefert mit Brom in Bzl.-Lsg. das *Dibromid*, $C_2H_5CH_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. Kleine Nadeln aus Bzl., F. 231°, wl. in k. A.

Läfst man auf eine k. alkoh. Lsg. von Monobromdibenzylketon Ammoniak einwirken, so bildet sich die *Imidoverbindung*, $NH[CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5]_2$. Weifse Nadeln aus A., F. 124°, l. in Ä. und Bzl., unl. in PAe. Zers. sich langsam unter B. einer gelben, unl. Substanz von hohem F. — Chlorhydrat, glänzende Nadeln vom F. 189°. Die von der Imidoverb. abgegossene alkoh. Fl. scheidet mit W. *Diphenyldibenzyldihydropyrazin*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\left<\begin{array}{l}N\cdot CH(C_6H_5)\\ CH(C_6H_5)-N\end{array}\right>C\cdot C_6H_5$, aus. Kleine, weifse Platten aus A. oder Eg., F. 147°, swl. in k. A. Bei der Einw. von Anilin auf das Bromketon entsteht das entsprechende *Dianilid*, $C_6H_5\cdot CH(NHC_6H_5)\cdot C(:NC_6H_5)\cdot CH_2C_6H_5$. Kleine Nadeln aus A., F. 127,5°, wl. in k. A., l. in Ä., CS_2 und Bzl. Chlorhydrat, F. 176°, swl. in W. (J. Chem. Soc. London **75**. 865—71. Sept.) POSNER.

Emily C. Fortey, *Einwirkung von Licht und Sauerstoff auf Dibenzylketon.* Dibenzylketon zers. sich mit der Zeit, und zwar am meisten, wenn es dem Licht ausgesetzt ist. Es entsteht eine gelbe Fl., in der Benzaldehyd, Benzoës. u. Phenylessigs. nachgewiesen wurde. Diese Zers. geht unter Einw. von Sauerstoff vor sich, denn in luftleeren oder mit CO_2 gefüllten Gefäfsen findet eine andere Zers. statt. Es bildet sich Kohlenoxyd, Toluol und eine weifse Verb. vom F. 193—194°, welche wahrscheinlich die Zus. $C_{30}H_{26}O_2$ hat. (J. Chem. Soc. London **75**. 871—73. Sept. Bristol. University-College.) POSNER.

Ernst Erdmann, *Konstitution und Verhalten der „Isatosäure“.* Der von KOLBE (J. pr. Chem. [2] **30**. 84. 467; C. **84**. 774; **85**. 302) durch Oxydation von Isatin mit CrO_3 erhaltenen „Isatosäure“ gab E. v. MEYER die Formel I.; der Vf. zeigt, dafs

diese durch die Anhydridformel II., welche schon von NIEMENTOWSKI u. ROZAŃSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1673; C. **89**. II. 501) in Betracht gezogen wurde, zu er-

$$\text{I.}\ C_6H_4<\begin{matrix}N\cdot COOH\\ |\\ CO\end{matrix} \qquad \text{II.}\ C_6H_4<\begin{matrix}NH\cdot CO\\ \quad\ \ |\\ CO\cdot O\end{matrix} \qquad \text{III.}\ C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ |\\ CO\end{matrix}$$

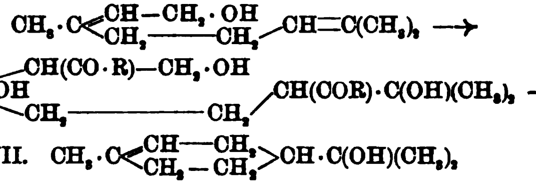
setzen ist, indem er sich auf folgende Gründe stützt: Chlorkohlensäuremethylester giebt mit Anthranilsäure die Phenylurethylancarbons., $HOOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COOCH_3$, welche auch das Hauptprod. der Einw. von Methylalkohol auf „Isatosäure" bei 135° ist. — Aus der Phenylurethylancarbons. geht durch Veresterung mit Methylalkohol ein neutraler Ester vom F. 61° hervor, welcher sich auch aus Anthranilsäuremethylester u. Chlorkohlensäuremethylester bildet. — Aus Anthranils. oder einer wss. Lsg. von anthranils. Na und Phosgen entsteht glatt „Isatosäure":

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\ COOH\end{matrix} + \begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}>CO = C_6H_4<\begin{matrix}NH\cdot CO\\ \quad\ \ |\\ CO\cdot O\end{matrix} + 2HCl$$

Die Anhydridformel erklärt es auch ohne weiteres, dafs die „Isatosäure" sich gar nicht wie eine wirkliche einbasische S., sondern wie das Anhydrid einer Dicarbons. verhält. Ihre B. aus Anthranil u. Chlorkohlensäureester (FRIEDLÄNDER, WLEUGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2227), die erst bei 140° eintritt, ist leicht unter Annahme der alten Anthranilformel III. zu deuten, wenn man voraussetzt, dafs zunächst ein Additionsprod. $Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COOC_2H_5$ entsteht, welches dann Chloräthyl abzuspalten hätte. — Bezüglich der Nomenklatur der in Rede stehenden Verbb. schlägt der Vf. vor, als „Isatosäure" die (hypothetische) Dicarbons. $HOOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COOH$ zu bezeichnen und die KOLBE'sche Isatos. hinfort „Isatosäureanhydrid" zu benennen. — Zur Darst. des *Isatosäureanhydrids* (II.) kann man Anthranils. 25 Stunden mit Chlorkohlensäureäthylester kochen, am bequemsten ist es jedoch, Phosgen in eine wss. Lsg. von anthranils. Na einzuleiten; das sich aus A. in derben Krystallen abscheidende Prod. zers. sich bei ungefähr 240°; es krystallisiert aus etwa 30 Tln. sd. A. in kompakten, glänzenden Prismen, aus ca. 150 Tln. sd. W. in Nädelchen. Von k. Sodalsg. wird das Anhydrid rasch gelöst; fällt man die Lsg. alsbald mit SS. aus, so gewinnt man das Anhydrid zurück. Nach längerer Einw. der Soda finden sich jedoch in der Fl. Anthranils., CO_2 und eine Verb. $C_{15}H_{12}N_2O_5$, welche die *symm. Dicarbonsäure des Diphenylharnstoffes*, $CO(NH\cdot C_6H_4\cdot COOH)_2$, sein dürfte; Krystalle aus verd. A., F. 165° unter Zers.; ll. in A.; wl. in W.; liefert beim Erhitzen mit Kalk Diphenylamin und Anilin. — Na-Salz, $C_{15}H_{10}N_2O_5Na_2 + H_2O$. In W. ll. Krystallkrusten. — Das Verhalten des Isatosäureanhydrids beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 130° ist von G. SCHMIDT (J. pr. Chem. [2] **36**. 374; C. **87**. 1495) nicht richtig gedeutet worden; es entsteht hierbei als Hauptprod. der *saure Isatosäuremethylester (Phenylurethylancarbonsäure)*, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COOCH_3$, während sich in den öligen Nebenprodd. etwas Anthranils., deren Methylester (vergl. H. und E. ERDMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1216; C. **99**. I. 1247) und Isatosäuredimethylester nachweisen liefsen. Der von SCHMIDT als Carboxylanthranilsäuremethylester aufgefafste saure Methylester wird leichter durch einstündiges Kochen von Anthranils. mit Chlorkohlensäuremethylester gewonnen; Nadeln aus verd. A., F. 181°; ll. in A., Alkalien; wl. in k. W.; die äth. u. alkal. Lsgg. fluoreszieren schwach blau; schwer flüchtig mit Wasserdampf; beim Erhitzen mit Glycerin entwickelt sich oberhalb 150° CO_2, und entsteht ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges, sirupöses Prod., das sich wie eine primäre Base verhält, geruchlos ist und blau fluoreszierende alkoh. und äth. Lsgg. giebt. — *Isatosäuredimethylester*, $CH_3OOC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COOCH_3$, wird durch einstündiges Kochen von Anthranilsäuremethylester mit Chlorkohlensäuremethylester dargestellt, ist aber auch aus dem Monomethylester durch methylalkoh. Salzs. erhältlich; glänzendweifse Nadeln aus A., F. 61°; ll. in A., sll. in Bzl.; 1 g

braucht zur Lsg. mehr als 1 l W.; leicht flüchtig mit Wasserdampf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2159—72. 25/9. [18/7.] ERDMANN'sches Privatlaboratorium. Halle a. S.) STELZNER.

K. Stephan, *Über eine Umwandlung von Geraniol in Terpineol vom Schmelzpunkt 35°.* Analog wie das *Linalool* (s. J. pr. Chem. [2] **58**. 109; C. **98**. II. 822) gelang es dem Vf., *Geraniol* (I.) in *Terpineol* vom F. 35° (III.) umzuwandeln, wenn auch weniger glatt. Eg. u. Acetanhydrid liefern neben etwas Terpen nur Ester des Geraniols. Ameisens. (D. 1,22) bildet in der Hitze *Terpinen*, bei 0—5° *Geranylformiat*, bei 15—20° aber in 10—12 Tagen *Terpineolformiat*. Bei der Verseifung entsteht daraus *Terpineol* von den vom Vf. a. a. O. gegebenen Konstanten. *Terpineolacetat* entsteht aus Geraniol in geringer Menge, wenn man es mit Eg. und 1—2% H_2SO_4 auf 60—70° erwärmt. Das vermutliche Zwischenprod. (II.) der Umwandlung:

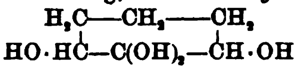
I.
II.

III.

liefs sich nicht fassen. Die Trennung von unverändertem Geraniol erfolgt am besten durch *Phtalsäureanhydrid*, welches bei Ggw. eines passenden Lösungsmittels, z. B. Bzl., sich mit primären AA. (Geraniol, Citronellol, Benzylalkohol, Sandelalkohole) glatt zu sauren, in Alkalicarbonaten l. Estern umsetzt, mit sekundären AA. (Benzol, Fenchylalkohol) sehr langsam und unvollständig, mit tertiären (Terpineol, Linalool) gar nicht (vgl. SCHIMMEL's Berichte, April **99**. 43). Andererseits läfst sich Geraniol auch in das fl., nach Maiblumen und Flieder riechende *Terpineol* umwandeln, wenn man es zuerst durch k. verd. Schwefels. in *Terpinhydrat*, F. 116—117° (s. TIEMANN und SCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2137) überführt und dann mit sd. verd. Schwefels. behandelt. — Geraniol geht in inaktives *Linalool* über bei der Wasserdampfdest. des geranylphtalsauren Natriums in neutraler Lsg. (J. pr. Chem. [2] **60**. 244—54. 26/8. [Juli]. Leipzig. Lab. von SCHIMMEL & Co.) RASSOW.

Franz Huth, *Über α-α-α'-α'-Tetramethyldipyridyl und die zugehörige Tetracarbonsäure.* (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2280; C. **98**. II. 819). Das bei der Einw. von Na auf α-α'-Dimethylpyridin in reichlichen Mengen entwickelte Gas besteht aus N und viel H. — *Salze des α-α-α'-α'-Tetramethyldipyridyls.* $AgNO_3$-Doppelsalz, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot AgNO_3$. Weifser, krystallinischer Nd., der sich bei 250° schwärzt, bei 280° aber noch nicht schm. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HCl$, Nädelchen aus A., die bei 260° noch nicht schm. — Bromhydrat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HBr$. Derbe Kryställchen aus A.; bei 260° noch ungeschm. — Jodhydrat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HJ$. Krystallinischer Nd. aus A. + Ä., der sich bei 270° bräunt, aber nicht schm. — Nitrat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HNO_3 + 1^1/_2 H_2O$. Wasserhelle, kleine Prismen aus viel A. vom F. 145°; das wasserfreie Salz schm. noch nicht bei 280°. — Sulfat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2H_2SO_4$. Derbe Krystalle aus A., die bei 265° unter Bräunung schm. — Die durch Oxydation des Tetramethyldipyridyls mit $KMnO_4$ entstehende *α-α-α'-α'-Dipyridyltetracarbonsäure* krystallisiert aus sehr verd. Salpeters. in Nädelchen. — Ba-Salz, $C_{14}H_4N_2O_8Ba_2$. Unlösl. Nd. — Ca-Salz, $C_{14}H_4N_2O_8Ca_2$. Unl., krystallinischer Nd. — Cu-Salz, $C_{14}H_4N_2O_8Cu_2$. Grüner, amorpher Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2209—11. 25/9. [Juli.] Landwirtschaftl. technolog. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

H. Kiliani, *Über Digitoxin und seine Spaltungsprodukte.* I. Digitoxose. Die vom Vf. kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2454; C. **98**. II. 1133) ausgesprochene

Vermutung, dafs die *Digitoxose*, $C_6H_{12}O_4$, eine cyklische Verb. etwa der Formel



sein möchte, kann nicht zutreffend sein, weil durch Hydroxylamin und Blaus. eine Ketogruppe nachweisbar ist, und Oxim und Lakton der Carbons. $C_6H_{13}NO_4$, bezw. $C_7H_{12}O_5$ zusammengesetzt sind, während sie, falls obige Formel für die Digitoxose richtig wäre, je 1 Mol. H_2O weniger enthalten sollten. — Bei der Einw. von Brom auf Digitoxose (Arch. der Pharm. **234**. 487; C. **96**. II. 790) entsteht in sehr geringer Menge eine S., deren amorphes Ca-Salz aus seiner wss.-alkoh. Lsg. durch Aceton fällbar ist. — Bei der Oxydation mit Ag_2O lieferte der Zucker *Essigsäure*, wodurch eine an C gebundene CH_3-Gruppe in demselben nachgewiesen ist. — II. *Digitoxigenin* lieferte beim Erhitzen mit NaOH in 50%ig. A. dixgeninsaures Na, $C_{22}H_{33}O_5Na + H_2O$, als blätterige Krystallm.; die freie *Dixgeninsäure*, $C_{22}H_{34}O_5$, bildet Nadelbüschel, die zwischen 220—230° erweichen. — *Toxigenon*, $C_{19}H_{24}O_3$ oder $C_{19}H_{26}O_3$, das bisher durch Oxydation des Anhydrodigitoxigenins mit CrO_3 erhalten wurde (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2459; C. **98**. II. 1133), entsteht in gleicher Weise auch aus Digitaligenin; die milchzuckerähnlichen Krystalle sind nach Groth hemimorph u. wahrscheinlich monoklin. — Digitoxin läfst sich durch Erwärmen mit verd. NaOH in 50%ig. A. in ein Na-Salz (verfilzte Nädelchen) umwandeln, aus welchem das *digitoxinsaure Ca*, $(C_{34}H_{55}O_{12})_2 \cdot Ca + 3H_2O$ (schöne Krystalle aus verd. A.), gewonnen wurde. Durch Zerlegung dieses Salzes mit Essigs. ist Digitoxin nicht wieder erhältlich. Das Digitaline crist. (Adrian) verhält sich gegen NaOH qualitativ wie Digitoxin; das erhaltene Salz ist physiologisch unwirksam. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2196—2201. 25/9. [31/7.]; Arch. der Pharm. **237**. 446—55. Mediz. Abteil. d. Univ.-Lab. Freiburg i/B.) Stelzner.

H. Kiliani, *Über Digitalinum verum und seine Spaltungsprodukte.* (Arch. der Pharm. **237**. 455—58. — C. **98**. II. 1133.) v. Soden.

H. Kiliani u. **A. Windaus**, *Über Digitaleïn.* Nach früheren Unterss. (Kiliani, Arch. der Pharm. **233**. 299; C. **95**. II. 368) ist das Schmiedeberg'sche Digitaleïn ein Gemenge, welches noch Digitalinum ver. enthält. Weitere von den Vff. angestellte Verss. ergaben, dafs sowohl in den Samen, wie in den Blättern von Digitalis ein in W. ll. digitalinfreies Herzgift — also ein Digitaleïn im Sinne Schmiedeberg's — vorkommt.

1. Untersuchung der Samenglykoside. Nach früherer Vorschrift (l. c.) wurde aus einem aus Samen gewonnenen Kilogramm Digitalin. pur. Germanic. mittels Ä. Digitonin, schmierige Stoffe und durch W. die Hauptmenge des Digitalins abgeschieden. Das als Ausgangsmaterial für Digitaleïn dienende Filtrat von der Digitalinfällung wurde dann in geeigneter Weise dialysiert. Die dialysierten Fll. hinterliefsen beim Eindampfen im Vakuum 40 g einer hellroten, hygroskopischen Substanz, welche behufs weiterer Reinigung wieder in W. gel. und nach Ausschütteln der wss. Lsg. mit Ä. (zur Entfernung von Harz), mit 10%ig. Gerbsäurelsg. gefällt wurde. Das erhaltene Tannat wurde mit Zinkoxyd zers. und mit Methylalkohol extrahiert; es resultierten nach dem Verdunsten 15 g Glykoside, welche durch Lösen in ätherhaltigem W. von noch vorhandenem Digitalin, welches darin swl. ist, befreit werden konnten. Die Lsg. wurde nun neuerdings im Vakuum eingedampft u. der erhaltene Rückstand schliefslich in A. gel. und zweimal fraktioniert mit Ä. gefällt, wodurch weitere Verunreinigungen entfernt wurden. Der aus der alkoh.-äth. Lsg. zurückbleibende weifse Rückstand (Ausbeute nur 4—5 g) bildete das gesuchte Glykosid Digitaleïn. Dasselbe ist swl. in Chlf., Ä., Bzl., Aceton, sll. in W., A. und erzeugt schon bei 0,4 mg dauernde Systole (vom reinen, in W. swl. Digitalin. ver. sind 0,5 mg zur Erzeugung derselben Wirkung nötig). Das Digitaleïn ist vielleicht ein Lakton,

indem seine wss. Lsgg. bald sauer werden. — Das MERCK'sche Digitaleïn enthält noch wesentliche Mengen von Digitalin. ver.

2. Untersuchung der Digitalisblätter. Die Blätter wurden einerseits mit sd. W., andererseits mit A. extrahiert und die gewonnenen Extrakte in geeigneter Weise auf Digitaleïn verarbeitet. Nach beiden Methoden (die alkoh. Extraktion ist vorzuziehen) konnten beträchtliche Mengen eines wasserlöslichen Herzgiftes isoliert werden. (Arch. der Pharm. **237**. 458—66. 31/8. [30/7.] Freiburg i/B. Med. Univ.-Lab.)
v. SODEN.

H. Kiliani u. **A. Windaus**, *Über Digitogenin und seine Derivate.* Veranlaſst durch den von EDINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 339; C. **99**. I. 749) erbrachten Nachweis, daſs das Molekulargewicht des Digitogenins und seiner Derivate ungefähr doppelt so groſs ist, als bisher angenommen wurde, haben die Vff. die in Betracht kommenden Verbb. einer erneuten analytischen Bearbeitung unterzogen, die folgendes ergab: Die Analysenzahlen lassen beim *Digitogenin* die Formeln $C_{30}H_{48}O_6$, $C_{30}H_{50}O_6$ u. $C_{31}H_{52}O_6$ zu. — Die Unters. der *Digitogensäure* u. ihrer Salze führte zur Formel $C_{28}H_{44}O_8$. — Mg-Salz, $C_{28}H_{42}O_8Mg$. Krystallaggregate aus A. — Cd-Salz, $C_{28}H_{42}O_8Cd + H_2O$. — Cu-Salz. Hellblauer Nd., in Ä. mit grünblauer Farbe l. — Beim Erhitzen auf 100° verändert sich die Digitogens. unter B. von *Digitosäure*, $C_{26}H_{42}O_7$ oder $C_{27}H_{44}O_7$, und *β-Digitogensäure*, $C_{28}H_{44}O_8$, derbe Prismen aus 50%ig. A., die bei 105° schm., in starkem A. ll., in W. swl. sind. — Die *Oxydigitogensäure*, nach jetziger Formulierung $C_{28}H_{42}O_9$, hat sich neuerdings als dreibasisch erwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2201—5. 25/9. [31/7.]; Arch. der Pharm. **237**. 466—71. Medizin. Abteil. d. Univ.-Lab. Freiburg i. Br.)
STELZNER.

H. Pommerehne, *Über das Damascenin, ein Bestandteil der Samen von Nigella Damascena L.* Vf. hat das von SCHNEIDER (Pharm. Centr.-H. **31**. 173. 191; C. **90**. I. 827) in den Samen von Nigella Dam. aufgefundene Damascenin einer erneuten Unters. unterzogen. Behufs Darst. der Base wurden die nicht zerquetschten Samen dreimal mit verd. HCl extrahiert und die mit Soda alkal. gemachten Auszüge mit PAe. ausgeschüttelt. Die prachtvoll blau fluoreszierenden PAe.-Auszüge wurden dann wieder mit verd. HCl geschüttelt u. die salzsaure Lsg. der Base bei gelinder Wärme eingedampft. Nach dem Erkalten der konz. Lsg. krystallisiert das salzsaure Damascenin in Nadeln aus, welche durch nochmaliges Lösen in verd. HCl, Entfärben mit Tierkohle bei 80° etc. fast rein weiſs erhalten werden (Ausbeute 110 g aus 18 kg Samen). Das Damasceninplatinchlorid, $(C_{10}H_{15}NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisiert wasserfrei und schm. bei 194—198° (SCHNEIDER 165°). Das Goldsalz ist leicht zers. — Auf Grund einer Bestimmung der Methoxylgruppen im Platinsalz stellt Vf. für das Damascenin die vorläufige Formel $C_8H_9(OCH_3)_2NO$ auf. (Arch. der Pharm. **237**. 475—80. 31/8. [1/8.].)
v. SODEN.

Physiologische Chemie.

W. Bräutigam, *Über Solanthsäure.* Der aus den zerschnittenen Blüten und Stengeln der Sonnenblume (Helianthus annuus) ausgepreſste Saft gab beim Ansäuern mit HCl und Ausäthern eine krystallinische M., welche durch Auflösen in W. und Eindampfen Krystalle einer in A., Ä. und W. l. S. $C_9H_{10}O_{10}$ vom F. 144° lieferte, die Solanths. genannt wird. Die S., welche in der Pflanze wahrscheinlich an Ca gebunden ist, ist unzers. sublimierbar und giebt gut krystallisierende Salze. (Pharm. Ztg. **44**. 638. 9/9.)
v. SODEN.

J. Gadamer, *Das fette Öl von Tropäolum majus.* Das mittels Ä. aus den Samen gewonnene Öl scheidet bei gewöhnlicher Temperatur drusenförmige Krystalle in reich-

licher Menge ab und besteht in der Hauptsache aus dem Glycerid der Erukasäure, dem *Trierucin*, $(C_{22}H_{41}O_2)_3C_3H_5$. Jodzahl des Öles 73—74,5. Aus dem Trierucin wurde durch Einw. von salpetriger S. *Tribrassidin*, F. 54—54,5°, dargestellt, dessen F. sich beim Erh. über den F. (auf 100°) entgegen der Angabe von WILL u. REIMER nicht änderte. Aus dem verseiften Öl konnte ca. 1°/₀ Phytosterin isoliert werden. (Arch. der Pharm. **237**. 471—74. 31/8. [1/8.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) v. SODEN.

Em. Bourquelot und **H. Hérissey**, *Über die Zusammensetzung des Albumins der Samen des Johannisbrotbaumes; Bildung von Galaktose und Mannose durch Hydrolyse.* (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 153—60. 15/8. — C. **99**. II. 482.) PROSK.

A. G. Perkin und **F. G. Newbury**, *Die Farbstoffe von Genista tinctoria und Calluna vulgaris.* (J. Chem. Soc. London **75**. 830—39. Yorkshire-College. CLOTH-WORKERS' Research Lab. Dyeing Department. — C. **99**. II. 258.) POSNER.

D. N. Prianischnikow, *Eiweifszerfall und Atmung in ihren gegenseitigen Verhältnissen.* (Landw. Vers.-Stat. **52**. 137—64. — C. **99**. II. 57.) SIEGFRIED.

Al. Herzog, *Der Leinsame in botanischer, chemischer und landwirtschaftlicher Beziehung.* Der Leinsame enthält im Durchschnitt 7,5°/₀ Wasser, 23°/₀ Rohprotein, 35°/₀ Rohfett, 22,2°/₀ N-freie Extraktstoffe, 8,8°/₀ Rohfaser, 3,5°/₀ Asche. In feuchten Räumen kann die Wasseraufnahme sehr beträchtlich sein. Während des Wachstums wird das Öl aus den Blättern der Pflanze dem Samen zugeführt und dort zunächst in Stärke verwandelt. In späteren Stadien wird die Stärke in Öl zurückverwandelt, und zwar im Verlauf der Reifung völlig. Die stärkste Ölbildung der Leinpflanze liegt zwischen Blüte und Reife. Die in südlichen Gegenden gebauten Sorten weisen den höchsten Ölgehalt auf. Nach Unterss. von SCHISCHKIN wird der Ölgehalt des Samens auch durch die Düngung beeinflufst. Die Asche der Samen enthält vorzugsweise Phosphors. (44°/₀ der Reinasche), sodann Kali (28,41°/₀) u. Magnesia (13°/₀). Die Kapselspreu, von der 1 ha durchschnittlich 700 kg liefert, enthält im Mittel 15,2°/₀ W., 6.8°/₀ Rohprotein, 4,1°/₀ Rohfett, 33°/₀ N-freie Extraktstoffe, 31°/₀ Rohfaser und 9,9°/₀ Asche.

Die übrigen Verss. beschäftigen sich mit der Keimfähigkeit des Samens. (Publ. Vers.-Stat. f. Flachsbau u. Flachsb. Trautenau Nr. 3; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **28**. 544—45. August.) PROSKAUER.

H. Zadik, *Stoffwechselversuche mit phosphorhaltigen und phosphorfreien Eiweifskörpern.* I. Vergleich des Nährwertes von phosphorhaltigen und phosphorfreien Eiweifskörpern. Es sollte geprüft werden, ob der tierische Körper aus phosphorfreiem Eiweifs und Phosphaten phosphorhaltige Eiweifskörper bilden kann. Frühere von STEINITZ (PFLÜGER's Arch. **72**. 75; C. **98**. II. 221) in dieser Richtung angestellte Verss. hatten bereits gezeigt, dafs Casein- und Vitellinfütterung nach vorausgegangenem Hunger einen sehr bedeutenden Stickstoff- und Phosphoransatz bewirkt, während bei Verfütterung von Myosin und Phosphaten der Stickstoffansatz geringer und der Phosphoransatz minimal war. Vf. verfütterte einer Hündin eine für den Stoffbedarf gerade ausreichende Nahrung, welche als einzigen Eiweifsstoff abwechselnd Casein und den phosphorfreien Eiweifskörper des Hanfsamens, das Edestin, enthielt. Die Ausnutzung des Phosphors war erheblich besser bei Verfütterung von Casein als von Edestin u. Phosphaten, während der Stickstoff im ersten Falle um ein geringes besser verwertet wurde. Während in den Caseinperioden ein Ansatz von Phosphor erfolgte, wurde in den Edestinperioden Phosphor vom Organismus abgegeben. Im letzteren Falle müssen phosphorhaltige, organische Verbb. des Körpers im Stoffwechsel zers. worden sein. Bei den Caseinverss. sind diese oxydierten Zellbestandteile durch das phosphorhaltige Eiweifs der Nahrung er-

setzt worden. Somit vermag der tierische Körper nicht die für das Leben der Zelle erforderlichen phosphorhaltigen, organischen Verbb. aus phosphorfreien Eiweißkörpern und Phosphaten zu bilden.

II. Vergleich des Nährwertes verschiedener phosphorhaltiger Eiweißkörper. Sowohl der Stickstoff, als der Phosphor des Caseïns wurde im Darmkanal besser ausgenutzt, als der Stickstoff und Phosphor des Vitellins. Hingegen stellten sich die Stickstoff- und Phosphorbilanz in der Vitellinperiode weit günstiger, als in der Caseïnperiode, indem im ersteren Falle Stickstoff und Phosphor angesetzt, im zweiten Falle Stickstoff abgegeben und Phosphor in dem Maße abgegeben als aufgenommen wurde. (PFLÜGER's Arch. 77. 1—21. 5/9. Breslau. Chem. Lab. des physiol. Inst.) SIEGFRIED.

O. Loew, *Über die physiologische Funktion der Calciumsalze.* Vf. erklärt zunächst die ihm von PFEFFER in seinem Handbuche der Physiologie zugeschriebene Behauptung, alle Protoplasten bedürften des Kalkes, für irrtümlich, denn er selber habe früher in überzeugender Weise dargethan, daß Bakterien und Hefe keine Kalksalze benötigen, u. die Folgerung gezogen, daß diese Organismen keine kalkhaltigen Plasmateile besitzen. Später habe er dasselbe für eine niedere einzellige Algenart aus der Palmellagruppe nachgewiesen. Bezüglich der physiologischen Funktionen der Calciumsalze in den kalkbedürftigen Pflanzen hält Vf. an seiner Ansicht fest, daß sich dieselben unter B. von Calcium-Proteïnverbb. an der Organisation der Zellkerne, sowie der Chlorophyllkörper beteiligen, und stützt dieselbe durch neuerliche Unterss. über das Verhalten der Strontiumsalze bei Ggw. und bei Anschluß von Calciumsalzen. Er ließ Zweige von Tradescantia repens einmal in einer Lsg. von Calciumnitrat (1 : 1000, bezw. 2 : 1000), ferner in einer solchen von Strontiumnitrat und endlich in einer Lsg., welche beide Nitrate enthielt, sich entwickeln und beobachtete, daß sich da, wo Calciumsalz zugleich in genügender Menge neben Strontiumsalz vorhanden war, kaum ein schädlicher Einfluß des letzteren auf die Entw. geltend machte, während das Strontiumnitrat für sich in ausgesprochener Weise schädlich wirkte. Dieses Verhalten. übrigens analog demjenigen der Magnesiumsalze, erklärt Vf. seiner Theorie entsprechend durch die Annahme, daß ein partieller Austausch des Calciums in den Calcium-Nukleïnverbb. des Kernes durch Strontium, bezw. Magnesium eine Veränderung der Imbibitionskapazität im Gefolge habe, und somit zu lokalen Strukturstörungen führe.

Die Meinung, daß Calciumsalze in erster Linie deshalb für die Pflanzen wichtig seien, weil sie die im Stoffwechsel entstehende Oxals. ausfällen, kann nach Vf. nur eine bedingte Gültigkeit haben, denn sie sind auch jenen Pflanzen absolut nötig, welche unter n. Verhältnissen niemals Oxalsäure in ihrem Stoffwechsel erzeugen; so ist die kalkbedürftige Spirogyra für gewöhnlich ebenso frei von Oxalsäure, wie die nicht kalkbedürftige Palmella. — In Übereinstimmung mit der Behauptung des Vf.'s, daß auch für die Chlorophyllkörper bei höherer Differenzierung der pflanzlichen Organismen Kalksalze nötig seien, stehen die Thatsachen, daß die Blätter die kalkreichsten Organe der Pflanze sind, daß etiolierte Blätter weniger Kalk enthalten, als grüne, sowie die vom Vf. gemeinsam mit HONDA an der Kiefer gemachte Beobachtung, daß die ganze Blattbildung leidet, wenn nicht genügende Kalkmengen vorhanden sind. (Bot. Centr.-Bl. 74. 257—65; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. 28. 541—42. August. Ref. RICHTER.) PROSKAUER.

F. Blum, *Zur Chemie und Physiologie der Jodsubstanz der Schilddrüse.* Vf. betrachtet die Thyreoidea als ein Schutzorgan des Zentralnervensystems, welches bestimmte, regelmäßig im Organismus auftretende Gifte aus dem Kreislauf aufgreift u. durch einen intraglandulären Stoffwechsel entgiftet. Die toxischen Eigenschaften der Schilddrüsensubstanzen äußern sich in der Einw. derselben auf den Stoffwechsel.

Es tritt ferner häufig nach Verfütterung von Schilddrüsen Glykosurie ein. — Vf. zeigt, daſs die Jodeiweiſskörper der Hammelschilddrüse nicht immer 1% Jod enthalten, und daſs das Thyreoglobulin OSWALD's (Ztschr. physiol. Ch. **27.** 14; C. **99.** I. 990) kein einheitlicher Körper ist. — Die Jodeiweiſsverb. der Schilddrüse, welche ursprünglich ca. 1% Jod enthalten, lassen sich weiter jodieren. Es entstehen dann Verbb. von 6,3% Jod. Diese sind nicht giftig; der Jodierungsprozeſs, der auch in der Schilddrüse nach Verfütterung von Jodsalzen stattfindet, ist daher ein Entgiftungsprozeſs. Daſs die Schilddrüse kein sekretorisch wirkendes Organ ist, ergiebt sich auch daraus, daſs die submaxillaren Lymphdrüsen, sowie das Blut und Zentralnervensystem stets jodfrei sind. Das letztere zeigt bei den infolge der Thyreoidektomie verendeten Tieren regelmäſsig schwere, mit der NISSL'schen Methode nachweisbare Veränderungen der Ganglienzellen. Es müſste also das Zentralnervensystem, wenn die Schilddrüse sekretorisch wirksam wäre, im normalen Zustande wenigstens Spuren von Jod enthalten.

Bei der *Bestimmung des Jods* darf die Lsg. der Schmelze nach Ansäuern mit Schwefels. nicht mit Chlf. ausgeschüttelt werden, da bei der Einw. einer wss. nitrithaltigen Schwefelsäurelsg. auf in Chlf. gelöstes Jod nachweisbare Mengen desselben verschwinden. Es ist daher mit Schwefelkohlenstoff auszuziehen. — Die Schilddrüsen von Gemsen und Edelhirschen erwiesen sich als stark jodhaltig. Bei Edelhirschen wurde 1—5,5‰ auf Trockengewicht der Drüse berechnetes Jod gefunden. — Hunde, welche durch Entziehung des Kochsalzes allmählich dem Chlorhunger verfielen, besaſsen in den Schilddrüsen stets noch Jod. (PFLÜGER's Arch. **77.** 70 bis 106. 5/9. Frankfurt a/M.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Wróblewski, *Über den Buchner'schen Hefepreſssaft.* Vf. hat bei Fortsetzung seiner Verss. (Centr.-Bl. f. Physiol. **12.** 697; C. **99.** I. 501) festgestellt, daſs der aus der Handelshefe erhaltene Saft Zucker meſsbar vergärt, ebenso wie der aus der Reinkultur einer Weinhefe ausgepreſste Saft. In bezug auf die Zus. und Eigenschaften beider Säfte bemerkte Vf. keine wesentlichen Unterschiede.

Was die *chemischen Eigenschaften der Zymase* betrifft, welche Vf. an Reinkulturbierhefepreſssaft studierte, so wurde festgestellt, daſs Formalin die Gärfähigkeit des Saftes aufhebt. Salzsaures Hydroxylamin vermochte bei 0,07% eine schwach hemmende Wirkung auf die Zymase auszuüben; gröſsere Mengen vermögen ihre Gärkraft ganz zu unterdrücken. Aus Verss. mit reiner Salzs. glaubt Vf. zu schlieſsen, daſs das salzsaure Hydroxylamin mit gewissen Bestandteilen des Saftes in Verbindung tritt, wobei S. frei wird, die auf die Zymase einwirkt. — In einem nitrithaltigen Gärmedium entwickelte der Preſssaft keine Kohlens., sondern Stickstoff; er wirkt also darauf denitrifizierend ein. Kontrollverss. führten Vf. zu der Ansicht, daſs die im Boden stattfindende Reduktion der Nitrite ein rein chemischer, auf Einw. derselben auf amidartige Verbb. u. dgl. beruhender Vorgang ist u. nur als eine sekundäre Wirkung des Lebens betrachtet werden darf. Sehr kleine Mengen Nitrite vermögen aber das Leben der Hefe aufzuheben, und deshalb ist es kaum möglich, die Hefe den denitrifizierenden Organismen anzuordnen. Nitrate wurden weder vom Saft, noch von den lebenden Hefezellen reduziert. Auf die Gärfähigkeit des Saftes wirken sie, ebenso wie Kochsalz u. Ammonsulfat, nur in gröſseren Mengen hemmend. Bemerkenswert ist, daſs ein Zusatz von kleinen Mengen der Neutralsalze die Gärfähigkeit des Preſssaftes, wie auch der lebenden Hefe zu steigern scheint. A. hemmt ebenfalls in groſsen Mengen die Gärfähigkeit, wahrscheinlich durch Fällung der Proteïnstoffe des Saftes.

Das *Invertin* wird beim Sättigen des Saftes mit Ammonsulfat nur zum geringen Teil mechanisch mit niedergerissen, der gröſste Teil bleibt im Filtrat. Es kann darnach nur den proteose- und peptonartigen Stoffen zugehören. Die Reinigung des Invertins suchte Vf. durch partielle Fällung mit Essigsäure zu erreichen, was bei einer dreimaligen Fraktion gelang. Aus der essigsauren Lsg. wurde dann durch A. ebenfalls unter Benutzung der fraktionierten Fällung die weitere Reinigung des Invertins versucht. Essigs. hatte keinen schädlichen Einfluſs auf das Invertin ausgeübt, im Gegenteil, sie hatte die invertierende Wirkung noch verstärkt. Sogar 4%ig. Essigs. wirkte nicht sehr schädlich; 0,28%ig. Salzs. hatte nur eine unbedeutende Wirkung. Das Invertin wird weder durch das im Safte befindliche proteolytische Enzym, noch durch das Trypsin angegriffen. Alkalien wirkten auch in geringen Konzentrationen schädlich darauf ein. A. hebt bei längerer Einw. die invertierende Kraft völlig auf.

In seinen theoretischen Betrachtungen kommt Vf. zu dem Schluſs, daſs man der Zymase ganz andere Eigenschaften zuschreiben müsse, als die Enzyme besitzen. Sie steht der Gruppe von Proteosen und Peptonen, denen die Enzyme einzureihen sind, schon deshalb nicht nahe, weil sie durch die Thonzelle nicht durchdringen kann. Ihre Wirkung wird durch Zusatz von $1^1/_2$% Neutralsalzen aufgehoben; sie wirkt nur in konz. Lsgg. Beim Verdünnen des Saftes vermindert sich seine Gärungsfähigkeit rasch, während Enzyme in verd. Lsgg. und ohne Salzzusatz besser wirken. Nach Vf. soll die Zymase dem Protoplasma viel näher stehen, und ihr Verhalten gegen Neutralsalze u. gegen das Verdünnen scheint auf osmotische Vorgänge hinzuweisen. „Sie ist zwar ein Ferment, nicht aber ein Enzym“. Vf. erwägt noch die Frage über die Verteilung der verschiedenen Fermente im Hefesaft. (Centr.-Bl. f. Physiol. **13**. 284—97. 2/9. [11/8.].) Proskauer.

J. **Laborde**, *Über die Schwankungen in der Glycerinbildung während der alkoholischen Gärung des Zuckers.* Läſst man einen weiſsen Traubenmost mit einem Gehalt von 180 g Zucker pro Liter durch verschiedene Hefearten gären, so beobachtet man, daſs die Menge des gebildeten Glycerins pro 100 g zers. Zuckers zwischen 2,5 und 7,75 g schwankt. Die Mehrzahl der Hefen giebt eine mittlere Zahl von 3% Glycerin. Die Produktion an Glycerin scheint im umgekehrten Verhältnis zur Aktivität der Hefe zu stehen. Die Menge des gebildeten Glycerins wächst mit der Konzentration der Zuckerlsg., ferner mit der Zunahme der natürlichen Acidität durch Zusatz von Weins., desgl. mit der Temperatur; sie kann im letzteren Fall bei gewissen Hefen zwischen 15 und 35° um das Doppelte zunehmen. Unter den verschiedenen Zuckern, die durch eine und dieselbe Hefe in Gärung versetzt werden, finden sich solche, die verschiedene Mengen von Glycerin produzieren. So geben Galaktose und invertierte Laktose mit einer Weinhefe 3,15%, hingegen Glucose, Lävulose, Saccharose und Maltose gleichmäſsig 2,45% Glycerin. Bei anderen Hefen, z. B. einer Bierhefe, steht Maltose hinter Glucose, Lävulose oder Saccharose zurück; die Glycerinmenge differierte zwischen 2,27 und 2,84%. Mit einer sehr aktiven Laktosehefe lieferte der invertierte Zucker 3,16 u. die Laktose nur 1,75% Glycerin.

In Übereinstimmung mit Effront fand Vf., daſs das Verhältnis des Glycerins zum vergorenen Zucker im Verlaufe der Gärung fortwährend schwankt. Während der Gärung eines 180 g Zucker enthaltenden Liters Traubenmost fanden sich nach dem Verschwinden von 60 g Zucker 5,46%, nach dem Verschwinden von 120 g 4,42% und nach vollendeter Gärung 3,35% Glycerin. Dieses Resultat kann auf zweierlei Weise erklärt werden: 1. Die Produktion von Glycerin ist in einer bereits alkoholhaltigen Fl. geringer, als in einem alkoholfreien Medium. — 2. Das Glycerin ist überhaupt ein Rückstand des zum Aufbau der Hefezellen verwendeten Zuckers; dieser Rückstand muſs dann um so bedeutender sein, je mehr Zucker zum

Aufbau verwendet wird, was in der That bei Beginn einer kräftigen Gärung der Fall ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 344—47. [7/8.*].) DÜSTERBEHN.

Nowack, *Über die Formaldehyddesinfektion nach Flügge.* Vf. hat weder mit dem modifizierten SCHERING'schen, noch mit dem Breslauer Desinfektionsapp. (Z. Hyg. **29**. 276; C. **99**. I. 441) selbst bei genauester Befolgung der FLÜGGE'schen Vorschriften eine genügende Raumdesinfektion erzielen können. In keinem Falle wurden mehr als 28% der ausgesäeten Keime abgetötet. Durch Verlängerung der Einwirkungsdauer (*D*) (von 7 auf 24—40 Stdn.) kann diese Wirkung etwas, durch Erhöhung der Formaldehydmenge (*M*) (von $2^1/_2$ g auf 3—5 g pro Kubikmeter) beträchtlich gesteigert werden. Eine so enge Wechselbeziehung aber, wie FLÜGGE behauptet, dafs man einen Raum von 100 cbm ebensowohl mit 250 g CH_2O binnen 7 Stdn., wie mit 500 g in $3^1/_2$ Stdn. oder mit 125 g in 24—40 Stdn. sterilisieren, also in bis zu einem gewissen Grade *M* durch *D* ersetzen könne, konnte Vf. nicht nachweisen.

Da die vergasten Formaldehydmengen sich bereits nach 2—3 Stdn. wieder auf den Oberflächen kondensiert haben, die Niederschlagsmengen auf den einzelnen Objekten aber je nach deren Eigentemperatur, Oberflächenstruktur, relativen Feuchtigkeit, Fettgehalt etc. in einer uns noch höchst unvollkommen bekannten Weise wechseln, so erscheint es gegenwärtig sicherer, genügend grofse Mengen Formaldehyd wenige Stunden, als kleine Mengen $1—1^1/_2$ Tage lang einwirken zu lassen. Dieser Aufgabe wird nach Vf. am besten die WALTER-SCHLOSSMANN'sche Methode gerecht. (Hygien. Rdsch. **9**. 913—22. 1/9. Chem. Untersuchungsamt Dresden.) PROSKAUER.

E. Salkowski, *Über die antiseptische Wirkung von Salicylaldehyd und Benzoësäureanhydrid.* BOKORNY hat in seiner Abhandlung über die Wirkung der äth. Öle auf Pilze auch Salicylaldehyd in Betracht gezogen. Vf. hat schon im Jahre 1887 auf diese Wirkung aufmerksam gemacht und teilt in vorliegender Abhandlung die Verss. mit, auf welche sich seine damaligen Angaben stützen (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **25**. 161; C. **87**. 186), u. welche in einigen Punkten mit den BOKORNY'schen Resultaten übereinstimmen, in anderen dagegen abweichen. In Mischungen (faulendes Fleisch), welche von vornherein Fäulnisbakterien enthielten, wirkte bereits ein Gehalt von 0,5, 0,25 und sogar 0,1% an Salicylaldehyd sicher entwickelungshemmend. Eine Desinfektion fand nur bei 0,5 und 0,25% statt. Den Eintritt der sauren Rk. in den Mischungen kann man auf die Oxydation des Aldehyds in Salicyls. zurückführen. Alle Mischungen mit Ausnahme derjenigen beiden, welche infolge ihres Alkaligehaltes bräunlich erschienen, nahmen eine grünliche Färbung an, die von der Einw. des Salicylaldehyds auf das Eiweifs abhängt.

Man darf diese Resultate nicht etwa dahin erweitern, dafs man sagt, „die konservierende Wirkung des Salicylaldehyds liegt zwischen 0,1 und 0,25%“, da dieser Index von der Beschaffenheit des der Prüfung zu Grunde gelegten Materials abhängt. Darin liegt die Differenz in der Anschauung des Vf.'s u. BOKORNY's. Ebenso spielt die Dauer der Beobachtung eine grofse Rolle. Nach BOKORNY's an Peptonlsgg. angestellten Verss. z. B. unterdrückt die Salicylsäure bei 0,1% noch die „Verpilzung“, während nach Vf. Fleisch in 0,4%iger Lsg. noch fault. Blut verhält sich bei der Konservierung wieder anders, wie Vf. an Verss. mit Zimmtaldehyd darlegt.

Mit Benzoësäureanhydrid unter gleicher Anordnung wie mit dem Salicylaldehyd angestellte Verss. ergaben ähnliche Resultate. Die Unterss. wurden im Interesse der Frage nach der Möglichkeit der Darmdesinfektion angestellt, welche aber durch diese Mittel nicht erreicht werden konnte. (VIRCHOW's Arch. **157**. 416—23. Chem. Lab. Pathol. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

V. von Worobieff, *Über die optische Struktur der Granatkrystalle von den Eugenie-Maximilianow'schen Gruben.* Die Unters. bestätigte die von KARNOJITZKY (Z. Krystall. **30**. 317—18) angegebenen Resultate, daſs nämlich die (gelb gefärbten) Krystalle eine scharf ausgeprägte optische, der chemischen Individualisierung der Substanz entsprechende Anomalie zeigen. Die quasi-Zwillingslamellen sind deutlicher ausgeprägt, als die von KARNOJITZKY aus benachbarten Gruben beschriebenen, und sind der Ansicht FEDOROW's zuwider keine Schichten, indem sie die Krystallschichten unter einem Winkel durchschneiden. Der Vf. nimmt niedrigere Symmetrie der Granatsubstanz an, die B. der quasi-Zwillingslamellen wurde nach ihm durch die Wirkung von Paramorphosierungsspannungen hervorgerufen. Zwei Analysen des Hessonits von der EUGENIE-MAXIMILIANOW'schen Grube Nr. 5 ergaben folgende Resultate:

	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Summe
1.	39,3	0,4	6,3	17,9	35,5	1,3	100,7
2.	39,5	0,2	6,2	17,6	34,5	1,8	99,8.

(Verh. Russ. mineral. Ges. [II] **35**. 19—42. 1897; Z. Krystall. **31**. 504. Ref. KARNOJITZKY.) HAZARD.

M. Melnikow, *Loranskit, ein neues Mineral.* Das Mineral stammt von Imbilax bei Pitkäranta (Finnland) und kommt daselbst in Quarzgängen vor. Es ist optisch isotrop u. zeigt keine Krystallform, Spaltbarkeit fehlt vollkommen, Bruch muschelig, spröde, Härte beinahe 5, D. beinahe 4,6, schwarz, Strich grünlichgrau wie beim Annerödit; starker, unvollkommener Metallglanz; undurchsichtig, Kanten durchscheinend und dann grünlichgelb gefärbt. In HCl löst es sich unvollkommen, wobei H_2S wie beim Blomstrandit entweicht. Es enthält Cerium, Calcium und andere Metalle, Glühverlust etwa 8%. Seinem Habitus nach ist der Loranskit dem Samarskit und Uralorthit sehr ähnlich. Vor dem Lötrohr schm. er nicht, dekrepitiert etwas und wird gelb. (KARNOJITZKY glaubt, daſs die finnländischen Mineralogen das Mineral für Euxenit gehalten haben.) (Separat erschienen; Z. Krystall. **31**. 505. Ref. KARNOJITZKY.) HAZARD.

P. von Jeremejeff, *Über die Pseudomorphosen von grünem Kalkthongranat nach Vesuvian vom Flusse Borsowka (Kyschtymsk am Ural).* Die Pseudomorphosen zeigen teils pyramidenförmige Krystalle, teils deren Bruchstücke nach Absonderungsflächen, teils 5—8 cm messende Gerölle. Bei Bruchstücken wird die mikrokrystallinische M. der Granatsubstanz in verschiedenen Abständen von Absonderungsflächen, welche der Pyramide {221} entsprechen, durchschnitten. Die letztere Form kommt am Vesuvian als überwiegende niemals vor. Chemisch steht die Granatsubstanz (siehe die Analyse) der von MONZONI in Tirol sehr nahe (NICOLAJEW Analytiker). Es ist bemerkenswert, daſs hier zum ersten Male eine Pseudomorphose nach Vesuvian von reiner Granatsubstanz, ohne eine Beimischung von Klinochlor oder Diopsid und anderen Mineralien vorliegt.

Glühverlust	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Summe
0,75	36,58	18,67	4,33	35,57	3,48	99,38.

(Verh. Russ. Mineral. Ges. [2] **35**. Protokolle 14—16. 1897; Z. Krystall. **31**. 305—6. Ref. KARNOJITZKY.) HAZARD.

P. von Jeremejeff, *Über grofse Exemplare der Pseudomorphose von Mikroklin nach Orthoklas (Adular) aus der Syrjanow'schen Silberbleigrube im Altaischen Be-*

zirk. Die Pseudokrystalle sind kurz prismatisch, messen 1—3 cm in der Richtung der Orthodiagonale und bieten ein Aggregat von Mikroklinindividuen dar. Meistenteils Zwillinge und Vierlinge nach dem Manebacher und gleichzeitig nach dem Bavenoer Zwillingsgesetz. Die Flächen der aufgewachsenen Pseudokrystalle werden von einer dünnen Schale von Brauneisenstein umhüllt. Zus. nach NICOLAJEW:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühv.	Summe
63,41	18,60	0,57	Sp.	Sp.	10,09	6,01	0,54	99,22.

(Verh. Russ. mineral. Ges. [2] **35**. Protokolle 55—56; Z. Krystall. **31**. 506—7. Ref. KARNOJITZKY.) HAZARD.

P. von Jeremejeff, *Über die Pseudomorphosen von Kupferglanz nach Kupferkies aus der Umgegend der Georgieff'schen Goldseife im Altai.* Feinblätterige MM. von Kupferglanz stammen von den Flüssen Berdj und Kamenka, kommen in Quarzgängen vor und werden von Kupferkies, Eisenglanz, Kupfergrün und erdigem Malachit begleitet. Der Kupferkies zeigt verschiedene Übergänge zu Kupferglanz. Alle begleitenden Mineralien betrachtet Vf. als Resultate, bezw. Nebenprodd. der Pseudomorphosierung des Kupferkieses. Zus. des Kupferglanzes nach ANTIPOW:

Cu	S	SiO_2	Fe_2O_3	CO_2	Sb	CaO	As	Summe
68,76	17,12	2,44	1,33	6,32	0,82	1,03	Sp.	97,82.

(Bull. Acad. St. Pétersb. [5] **6**. 37—39. 1897; Z. Krystall. **31**. 508. Ref. KARNOJITZKY.) HAZARD.

P. von Jeremejeff, *Über Auerbachit und das Gestein, in welchem er vorkommt.* Die untersuchten Krystalle stammen aus dem Gouvernement Ekaterinoslaw und stellten sich als ganz gewöhnliche Zirkone heraus. Die chemischen, physikalischen und geometrischen Eigenschaften sind die des Zirkons. Die etwas zu große SiO_2-Menge ist den zahlreichen Ägirinnadeln in der Grundmasse zuzuschreiben. Nach alledem ist der sogenannte Auerbachit gar keine neue Mineralspezies. Es fanden sich auch Pseudomorphosen nach Zirkon, doch konnte die weiße, poröse, porzellanähnliche Substanz derselben nicht analysiert werden. Die Unters. des den Auerbachit führenden Gesteins ergab, daß dasselbe nicht, wie früher angegeben, Kieselschiefer ist, sondern es ist ein äußerlich dem Schiefer ähnliches Aggregat von Albitkrystallen, in denen auch solche von Ägirin vorkommen. Gewöhnlich sind die Krystalle nach dem Albitgesetz, seltener nach dem Karlsbader verzwillingt. Die Analyse ergab:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverl.	Summe
60,29	21,39	3,07	0,46	Sp.	Sp.	12,30	0,67	98,18.

(Bull. Acad. St. Pétersb. [5] **7**. 89—95. 1897; Z. Krystall. **31**. 512—13. Referent WOROBIEFF.) HAZARD.

G. Tschernik, *Ein unbekanntes Cermineral vom Kaukasus (Gouvernement Batum).* Das Mineral bildete Geschiebe, und zwar hatte ein solches nach drei von verschiedenen Stellen entnommenen Proben folgende Durchschnittszus.:

H_2O	SiO_2	CeO[1])	LaO[1])	DiO[1])	YO[1])	ErO[1])	ZrO_2	TiO_2	ThO_2
3,43	6,57	34,20	6,73	2,27	6,97	0,67	11,67	14,73	0,73

UO[1])	P_2O_5	CaO	FeO	CuO	SO_3	Summe
0,03	3,30	2,33	3,70	0,67	0,97	98,97.

[1]) Soll wohl heißen: Ce_2O_3, La_2O_3, Di_2O_3, Y_2O_3, Er_2O_3, U_2O_3 [WOROBIEFF].

Die Farbe des Minerals ist fast schwarz, aber mit deutlicher braunroter Nuance. Fettglanz, sehr spröde, keine Spaltbarkeit, Bruch uneben und splitterig. Strich fast

weiſs, nur etwas rosa. Härte 5—6. D. 5,08. Ganz undurchsichtig. Mit Einschlüssen von Chalkopyrit. Vf. hält das Mineral für eine ganz neue Certitanverb. — Ebenfalls im Gouvernement Batum, am Flusse Tschoroch, hat Vf. auch ein *Wolframitgeschiebe* mit Härte 4,5 und folgender Zus. gefunden:

WO_3	MoO_3	SnO_2	Fe_2O_3	MnO	Summe	D.
74,1	1,6	5,1	17,5	1,3	99,6	7,53.

(Journ. der russ. phys.-chem. Ges. St. Petersburg **28**. 345—59. 1896; Z. Krystall. **31**. 513—14. Ref. Worobieff.) Hazard.

G. Tschernik, *Über Argon- und Heliumgehalt in Cermineralien vom Kaukasus.* Vf. fand in dem im vorigen Ref. beschriebenen Cermineral Gas von folgender Zus.:

O	H	N + Argon	Summe
4,8	3,6	90,5	98,9.

Weiter teilt Vf. mit, daſs die Analyse der Asche der Steinkohle von Tkwibuli (bei Kutais, Kaukasus), die Zus. 1. und daraus die der Cergruppe die Zus. 2. ergeben hat:

	Helium	CeO[1])	LaO[1])	DiO[1])	SiO_2	Al_2O_3	$CuSO_4$	Summe[2])
1.	1,1		10		18	11	52	—
2.	—	38,6	37,1	23,4	—	—	—	99,1.

[1]) Ce_2O_3, La_2O_3, Di_2O_3? Worobieff.

[2]) Alle Werte sind ungefähr bestimmt. Ferner Fe, Mg, Mn, K, Na, Y.

(Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft, St. Petersburg **29**. 291 bis 302. 1897; Z. Krystall. **31**. 514—15; Ref. Worobieff.) Hazard.

P. von Jeremejeff, *Über Pseudomorphosen von Aragonit nach Glauberit.* Vf. hat die Krystalle, welche in Inoceramusschichten des Neocoms an der Mündung des Flusses Anabara ins Eismeer gefunden wurden, untersucht. Es sind sehr interessante und noch nie früher beobachtete Pseudomorphosen von Aragonit nach Glauberit, (Na_2SO_4 + $CaSO_4$). Die Krystalle sind 1,5—10 cm groſse, spitz pyramidale Kombinationen von {111} und {$\bar{3}$11}. 1,21988 : 1 : 1,02749, ac = 67° 49′. (Bull. Acad. St. Pétersb. [V] **7**. Nr. 1. 1897; Z. Krystall. **31**. 515. Ref. Worobieff.) Hazard.

J. Antipoff, *Über Thallium im Markasit aus Galmeigruben in Polen.* Die folgenden Analysenresultate geben einen Thalliumgehalt des Markasits an, wie er gleich hoch noch nie beobachtet worden ist:

Fe	S	As	Tl	SiO_2	Zn	Summe
47,831	44,772	0,783	0,311[1])	2,840	Spur	96,537[2])

[1]) In einer zweiten Analyse 0,532. — [2]) Der Verlust ist ohne Zweifel 0.

(Journ. russ. phys.-chem. Ges. St. Petersburg **28**. 384—87. 1896; Z. Krystall. **31**. 515. Ref. Worobieff.) Hazard.

P. Orloff, *Über Veränderlichkeit der Krystallform des Chlornatriums in bezug auf die Zusammensetzung und einige Eigenschaften der wässerigen Lösungen, aus welchen es sich ausscheidet.* Wenn zur Lsg. von NaCl andere Substanzen beigemischt wurden, so ergab sich folgendes: HCl, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $PtCl_4$, $CoCl_2$, $BaCl_2$, Na_2CO_3; $NaNO_3$, Na_2SO_3 üben keinen Einfluſs aus, u. bei der Krystallisation entstehen immer gewöhnliche Hexaeder des NaCl. Mit HCl resultieren auch nadelförmige Krystalle, welche jedoch ebenfalls Hexaeder sind u. nur sehr selten Andeutungen von Flächen des Oktaeders zeigen. — NaCl mit NaOH, $CaCl_2$, Al_2Cl_6, $CrCl_3$, Fe_2Cl_6, $BiCl_3$, $SbCl_3$, $NiCl_2$, $SnCl_2$, $MnCl_2$, $CdCl_2$, $PbCl_2$, Na_2HPO_4 (auch Phosphorsäure selbst), $B_4Na_2O_7$

(ebenso Borsäure) und Harnstoff giebt Hexaeder, Hexaeder mit Oktaeder, Oktaeder. — NaCl mit $SbCl_3$ u. $Ba(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2$ giebt Hexaeder, Oktaeder u. Granatoeder, die zwei letzten Formen herrschen vor. — NaCl und $HgCl_2$ giebt Hexaeder und Granatoeder, die letzte Form herrscht vor. — NaCl und Glykokoll giebt Hexaeder, Tetrakishexaeder und andere flächenreichere Formen, welche aber sehr schwer zu bestimmen sind. — Vf. meint, daſs die Ursache, aus welcher diese Substanzen solchen Einfluſs auf die Krystallform des NaCl ausüben, in Folgendem liege: Diese Salze haben sehr groſse Neigung, mit W. und NaCl verschiedene Hydrate u. Doppelsalze zu bilden. Wenn wir daher zur Lsg. des Salzes diese Substanzen beimischen, so verändern wir die Eigenschaften der Lsg. so wesentlich, daſs wir sicher andere Krystallformen zu erhalten erwarten müssen, als bei gewöhnlicher Krystallisation. — Vf. hat auch sehr viele Experimente gemacht, um das Hydrat NaCl + $10H_2O$ zu erhalten, hat dasselbe aber nie bekommen und meint daher, daſs es nicht existiert. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**. 715—74. 1896; Z. Krystall. **31**. 516—17. Referent Worobieff.) Hazard.

K. Glinka, *Über Analcim von Baku.* Ein Schlammvulkan beim persischen Dorfe Kobi in der Nähe von Baku besteht aus blauem Thon, in dem sich dunkelgrau gefärbte, kompakte Eruptionsprodd. befinden. In letzteren kommen Analcimkrystalle vor. Die Schliffe des Gesteines zeigen Pyroxen, eine braune, isotrope Substanz, Quarz und Magnetit, keinen Feldspat. Die Analcime sind entweder Gemengteile des Gesteines oder sitzen in dessen Hohlräumen. Die Hohlraumoberflächen sind mit einer Seladonitschicht bedeckt, in der die Analcime sitzen. Dieselben sind farblos und sehr durchsichtig. Sie zeigen {211} mit sehr vollkommen ausgebildeten Flächen. Schliffe parallel {100} zeigen ziemlich starke Doppelbrechung. Zus.:

H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Summe
8,60	55,19	22,84	13,44	100,07.

Also: $H_2O : Na_2O : Al_2O_3 : SiO_2 = 2,2 : 1 : 1 : 4,2$, das ist sehr nahe der Formel $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 + 2H_2O$ entsprechend. (Travaux de la Société des Naturalistes de Varsovie. Comptes rendus de la Section de physique et de chimie **1895/96**. Nr. 3; Z. Krystall. **31**. 517. Ref. Worobieff.) Hazard.

J. Samoilow, *Beresowit, ein neues Mineral von Beresowsk im Ural.* Eine neue Unters. der im Universitätsmuseum zu Moskau befindlichen Melanochroïtstufen von Beresowsk ergab, daſs keine derselben Melanochroït war, sondern daſs ein ganz neues, letzterem äuſserlich ähnliches, dunkelrotes Mineral vorlag. Dasselbe trat mit Krokoït, Galenit und Cerussit zusammen auf, bildete keine deutlichen Krystalle, besaſs aber eine sehr vollkommene Spaltbarkeit und ebenen Bruch. $D^{1?}$. 6,69. Beim Glühen in der Glasröhre tritt Spratzen und Zerspringen der Substanz ein. Dieselbe wird dunkler, erhält aber auch nach vollständigem Schmelzen beim Erkalten ihre alte Farbe wieder. Analyse 1 führt auf die Formel $2PbO \cdot 3PbCrO_4 \cdot PbCO_3$, der die unter 2 angegebenen Zahlen entsprechen:

	PbO	CrO_3	CO_2
1.	79,24	17,93	2,46
2.	79,50	17,88	2,62.

Darnach steht das Mineral dem Melanochroït so fern, daſs der neue Name Beresowit gerechtfertigt ist. Die optische Unters. hat Doppelbrechung u. Dichroismus ergeben. Das Mineral ist ein neues Glied in der Reihe der Bleisalze mit mehreren SS. und steht, wegen der Analogie von Chrom- und Schwefelsäure, am nächsten dem Leadhillit. (Bulletin de la Société impériale des naturalistes de Moscou **11**. Nr. 2. 290. 1897; Z. Krystall. **31**. 519. Ref. Worobieff.) Hazard.

F. **Kovář**, *Chemische Untersuchung von fünf Mineralien aus Mähren.* Sämtliche fünf Minerale stammen aus dem Graphitbergbau von Grofs-Tresny. 1. *Stolpenit* füllt einige Klüfte in dem die Graphitlager umschliefsenden Urkalk als erdige und dichte, an der Oberfläche braune, auf frischem Bruch zeisiggrüne, schwach fettglänzende Substanz aus, die in W. langsam in kleine Stückchen zerfällt. D. 2,365. Nach Analyse 1 u. 2 ergiebt sich, da 7,95°/₀ vom Wassergehalt erst in der Glühhitze frei werden, die Formel $H_4CaAl_4Si_9O_{27} + 15H_2O$. Vom Stolpenit Rammelsberg's unterscheidet sich das Mineral durch 1,22°/₀ höheren Kalkgehalt. — 2. *Nontronit* bildet Überzüge von schwefelgelber Farbe auf Graphit. D. 2,145. Analyse 3 und 4 führen auf die Formel $Fe_2Si_3O_9 + 5H_2O$. — 3. *Kaolin*, von weifser Farbe, hatte die Zus. 5. — 4. *Pittizit* bildet in einem Stollen, dessen Kalkstein reichlich Arsenopyrit eingesprengt enthält, dunkelbraune, bis 1 dm lange, stalaktitische Gestalten, die aus abwechselnd weicheren gelben und härteren braunen Schalen bestehen. D. 2,475 (6), bezw. 2,489 (7). Die Analysen 6 und 7 deuten auf die Formel $4FeAsO_4 \cdot Fe(OH)_4SO_4 \cdot 6Fe(OH)_3 \cdot 3H_2O$. — 5. *Evansit* tritt im Limonit als traubenförmiger Überzug von weifser (8) und gelblicher (9) Farbe auf. D. 1,874 (8), bezw. 1,937 (9). Die Analysen 8 und 9 führen auf die mit der Forbes'schen identische Formel $AlPO_4 \cdot 2Al(OH)_3 \cdot 6H_2O$.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
SiO_2	48,50	48,37	41,78	41,65	46,02	—	—	—	—
Al_2O_3	18,90	}19,48	0,86	}36,24	37,85	—	—	39,22	38,05
Fe_2O_3	0,42		35,30		0,47	—	—	0,87	1,92
CaO	5,12	4,98	0,92	1,01	0,68	Sp.	—	0,41	0,23
MgO	0,13	0,19	0,40	0,37	0,35	—	—	Sp.	Sp.
$(KNa)_2O$ . . .	—	—	—	—	1,06	—	—	—	—
As_2O_5	—	—	—	—	—	26,13	25,91	—	—
FeO_3	—	—	—	—	—	55,06	55,19	—	—
TiO_2	—	—	—	—	0,18	—	—	—	—
SO_3	—	—	—	—	—	4,64	4,49	—	—
P_2O_5	—	—	—	—	—	—	—	18,02	18,48
H_2O	27,40	27,49	20,68	20,74	—	14,29	14,48	41,47	41,29
Glühverlust . .	—	—	—	—	13,70	—	—	—	—
Rückstand . .	—	—	—	—	—	0,12	0,23	0,15	0,44
Summe . . .	100,47	100,51	99,94	100,01	100,31	100,24	100,30	100,14	100,41

(Abhandlungen der böhmischen Akademie **1896**. Nr. 15. I. 18 SS. böhmisch; Z. Krystall. **31**. 523—25. Ref. Vrba.) Hazard.

F. **Kovář**, *Über ein interessantes Aluminiumphosphat von Grofs-Tresny bei Öls in Mähren.* Auf Kluftwänden von ockerigem Limonit wurden lichtgraue, an der Oberfläche drusige, innen radialfaserige Kügelchen beobachtet, welche, ursprünglich durchscheinend, an der Luft matt und undurchsichtig wurden. Frische und reine Substanz ergab D. 2,617 und Härte 4. Bei 100° verlor das Mineral in 8 Stunden 10,32°/₀ H_2O, bei 200° in 10 Stunden 16,55°/₀, der Rest entweicht erst in der Glühhitze. Das Mineral nimmt gewissermafsen die Mitte zwischen Peganit und Fischerit ein und steht Zepharovich's Sphärit von Zaječov am nächsten. Zus.:

	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	H_2O	Rückst.	Summe
1.	29,01	42,28	0,98	0,56	0,42	Spur	26,86	0,25	100,36
2.	28,94	42,17	1,04	0,49	0,30	Spur	26,93	0,34	100,21.

(Abhandlungen der böhmischen Akademie **1896**. Nr. XV. II. 7 SS., böhmisch; Z. Krystall. **31**. 525. Ref. Vrba.) Hazard.

F. Kovář, *Analyse des Titaneisens von der Stepanowka in Rufsland.* Der Sand eines im Granitterrain gelegenen Teiches von Stepanowka nächst Vornonvica (Gouv. Podolien) enthält etwa $^1/_4$% Körner eines schwarzen, metallisch glänzenden, muschelig brechenden Minerals mit D. 4,543. Nur wenige Körner werden vom Magneten angezogen. Nach Abzug von SiO_2, Al_2O_3 und CaO läfst sich die Zus. der beiden analysierten Proben als $44FeTiO_3 \cdot Fe_2Ti_3O_9$ bezeichnen.

	TiO_2	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Summe
1.	50,85	42,55	2,23	3,67	0,12	0,18	Spur	99,60
2.	51,20	43,04	2,06	2,98	0,20	0,14	Spur	99,62.

(Abhandlungen der böhmischen Akademie **1896**. Nr. XXXVII. 3 SS. böhmisch; Z. Krystall. **31**. 525. Ref. Vrba.) Hazard.

A. Hofmann, *Ein neues Berthieritvorkommen in Böhmen.* Auf dem „Neuen Gange" bei Bohutin, der reichlich Antimonit und wenig Bleiglanz führt, wurde Berthierit, teils als feine Nadeln im Quarz, teils feinkrystallinisch, dichte Adern im Antimonit bildend, gefunden. Es wurde an einigen Mineralstücken folgende Mineralsuccession beobachtet: Siderit-Galenit-Quarz-Antimonit-Berthierit-Quarz-Baryt-Galenit. Der Berthierit ist dunkelstahlgrau, rötlich angelaufen. D. 3,89—3,91. Zwei von Vambera ausgeführte Analysen ergaben nach Abzug des bei 1. 19,96, bei 2. 23,31% betragenden, aus Quarz bestehenden Rückstandes:

	Sb	Fe	S	Pb
1.	57,44	13,38	29,18	Spur
2.	55,40	14,40	30,20	—

Diese Zahlen führen auf die Formel $FeSb_2S_4$. (Sitzungsberichte der k. böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften **1897**. Nr. 39. 3 SS.; Z. Krystall. **31**. 527. Ref. Vrba.) Hazard.

J. Krenner, *Jadeïtgesteine aus Birma.* Die untersuchten Stücke wurden von Graf Széchenyi gesammelt u. bereits von H. Fischer (N. Jahrb. f. Mineral. **1881**. II. 199) beschrieben. 1. *Jadeït.* Licht grünlichweifs, grasgrün, lauchgrün, smaragdgrün gefleckt. Fasern einige Millimeter bis 1 cm lang, 0,1—1 mm dick. Sehr gute Spaltbarkeit nach dem Prisma {110}, monoklin, positive Doppelbrechung. Loczka fand die Zus. 1., glaubt aber, dafs das Fe als Oxydul zugegen ist, danach Formel $(SiO_3)_2AlNa$. Die smaragdgrünen Flecken enthalten wenig Eisen und minimale Mengen Chrom. — 2. *Széchenyiit.* Von Fischer als Diallag bestimmt, nach Vf. ein Amphibol. Blätterig bis faserig. Licht grünlichbraun bis bräunlich- u. schwärzlichgrün. Die 2 mm dicken u. 10 mm langen Fasern, vereinzelt oder zusammengehäuft im Jadeït, spalten vorzüglich nach dem Prisma {110}. In der stark gelb gefärbten Flamme schm. das Mineral in Splittern schnell zu einer schmutzigweifsen Emailperle. Loczka fand die Zus. 2., danach thonerdehaltiger Mg-Ca-Na-Amphibol, dessen Zus. den Hauptbestandteilen nach dem Verhältnis $2Na_2O$, $10MgO$, $3CaO$, Al_2O_3, $16SiO_2$ nahe steht.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	FeO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	D^{21}.
1.	59,77	24,10	0,54	0,29	0,62	—	0,17	13,61	0,36	99,46	3,323
2.	55,02	4,53	1,04	20,36	8,00	3,28	1,52	6,71	0,51	100,97	3,033.

(Wissenschaftliche Ergebnisse der Reise des Grafen Béla Széchenyi in Ostasien. Budapest **1897**. III. 285—91; Z. Krystall. **31**. 502—4. Ref. Schmidt.) Hazard.

Armand Gautier, *Änderungen des Meerwassers und insbesondere der jodhaltigen Verbindungen desselben mit der Tiefe.* Die Fortsetzung der Unterss. des Vf.'s über diesen Gegenstand (S. 224) hat ergeben, dafs der Gehalt des Mittelländischen Meeres

an Gesamtjod von der Oberfläche bis zur Tiefe fast konstant ist. Die mittlere Schicht von 880 m zeigt indessen einen etwas stärkeren Jodgehalt. Das W. des Mittelländischen Meeres hat an der Oberfläche einen etwas geringeren Gesamtjodgehalt (2,25 mg) als das W. des Ozeans (2,40 mg pro Liter). In dem Maße, wie in diesen Wässern sich die Lebewesen anhäufen, vermindert sich der Gehalt des W. an mineralischem Jod (Jodide und Jodate): Von 0,305 mg pro Liter auf dem Boden des Meeres geht er 100 m darüber auf 0,150 mg herunter und verschwindet an der Oberfläche ganz, wahrscheinlich bevor die Planktonschichten erreicht werden. In dem Maße, wie das organische Jod sich vermindert, vermehrt sich das organisierte Jod vom Boden des Meeres bis zur Oberfläche. Gleichzeitig vermehrt sich die Menge der Lebewesen, welche das Jod binden.

Das vollständig oder zum Teil organische Jod, welches als l. Jod durch Biskuitfilter geht, scheint sich nicht wesentlich mit der Tiefe zu verändern. Die Substanzen, von welchen dieses Jod stammt, scheinen also nicht notwendigerweise von Lebewesen herzurühren, welche so zahlreich sich an der Oberfläche befinden, aber unterhalb einer Tiefe von 400 m so selten werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 758—64. 5/9.)

HESSE.

Analytische Chemie.

R. Rösel, *Über die quantitative Jodbestimmung im Harn und über Resorption von Jodolen einer Jodoleiweifsverbindung. Vorläufige Mitteilung.* Die Methode gründet sich auf das Verf. von DUFLOS und ist folgende: 50 ccm Harn werden mit Ammoniumcarbonat im geringen Überschuß auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und über freier Flamme verascht. Die kohlige M. wird in eine Retorte übergespült und mit 29 ccm einer 10%ig. Eisenchloridlsg. destilliert. Das in Jodkaliumlsg. aufgefangene Destillat wird mit Natriumthiosulfat titriert. — Jodolen wurde von Versuchspersonen rascher resorbiert u. ausgeschieden als Jod. (PFLÜGER's Arch. **77**. 22—25. 5/9. Wiesbaden.)

SIEGFRIED.

G. v. Knorre u. K. Arndt, *Über die gasanalytische Bestimmung des Stickoxyds.* Die Rk. zwischen NO und H kann sich nach den beiden Gleichungen:

$$\alpha.\quad \underset{2\ \text{Vol.}}{2NO} + \underset{5\ \text{Vol.}}{5H_2} = \underset{0\ \text{Vol.}}{2NH_3} + \underset{0\ \text{Vol.}}{2H_2O}$$

(Kontraktion bei Ggw. genügender Wassermengen, um das Ammoniak zu absorbieren = $3^1/_2$-faches Volum des NO) und:

$$\beta.\quad \underset{2\ \text{Vol.}}{2NO} + \underset{2\ \text{Vol.}}{2H_2} = \underset{1\ \text{Vol.}}{N_2} + \underset{0\ \text{Vol.}}{2H_2O}$$

(Kontraktion = $1^1/_2$-faches Volum des NO) vollziehen. In der That erhält man bei Anwendung der WINKLER'schen Palladiumasbestkapillare für die Kontraktion Werte, welche anzeigen, daß der Prozeß gleichzeitig nach beiden Richtungen verläuft; leitet man das Gasgemisch jedoch l a n g s a m durch eine zur Hellrotglut erhitzte DREHSCHMIDT'sche Platinkapillare (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 3245), so läßt sich die B. von NH_3 vermeiden, und giebt die beobachtete Kontraktion, multipliziert mit zwei Drittel, genau das Volum des vorhandenen NO an. — Reduziert man *Stickoxydul* in gleicher Weise, so ist in diesem Falle die Kontraktion = dem Volum des N_2O; man ist also in der Lage, auch ein Gemisch von NO und N_2O nach obigem Verfahren analysieren zu können, da aus der Kontraktion die anwesenden Mengen NO und N_2O leicht zu berechnen sind. Ferner kann auf dem gleichen Wege NO neben N, N_2O neben N, N_2O neben O etc. bestimmt werden. Für genaue Messungen ist der Fehler zu berücksichtigen, welcher durch den Voluminhalt der Kapillare, der

Verbindungsstücke und die darin enthaltenen Gase verursacht wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2136—41. 25/9. [14/7.] Elektrochem. Lab. d. kgl. Techn. Hochschule Charlottenburg.) STELZNER.

H. Schütte, *Über die Methode von Stutzer und Hartleb zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure, bezw. des in der Ackererde enthaltenen kohlensauren Kalkes.* Vf. hat die von STUTZER u. HARTLEB (Z. f. angew. Ch. **1899**. 448; C. **99**. I. 1296) veröffentlichte Methode einer eingehenden Nachprüfung unterzogen. Die Umsetzung von $CaCO_3$ und $MgCO_3$ mit NH_4Cl ist eine vollständige. Gute Übereinstimmung mit der Absorptionsmethode gaben gefällter kohlensaurer Kalk und hochprozentige Mergel. Bei der weitaus gröfsten Zahl von Mergel- u. Bodenproben ergab die neue Methode jedoch höhere Werte, die Differenzen gehen bis 3,54% $CaCO_3$. Die Differenz würde bei kalkreichen Böden und hochprozentigen Mergeln nicht ins Gewicht fallen, dagegen bei kalkarmen Böden zu vollständig falschen Schlüssen führen. Vf. glaubt, die höheren Zahlen des neuen Verf. allein darauf zurückführen zu müssen, dafs in den Proben aufser Erdalkalicarbonaten noch Substanzen vorhanden sind, die ebenfalls mit NH_4Cl in Rk. treten, höchstwahrscheinlich Doppelsilikate, die sich unter Abscheidung nicht reaktionsfähiger SiO_2 zers. und hierbei eine äquivalente Menge NH_3 frei machen. Diese Vermutung wird gestützt durch Verss. mit natürlichen Zeolithen.

Eine weitere bedeutende Fehlerquelle der Methode von STUTZER und HARTLEB tritt bei dem Vorhandensein von kohlensaurem Eisenoxydul in den Böden auf. Während frisch gefälltes Eisencarbonat sich schnell umsetzt, sind natürlich vorkommende Eisencarbonate, wie Vf. (Landw. Jahrbb. **1898**. Erg.-Bd. IV. S. 555) gezeigt hat, sehr beständige Verbb., die selbst durch Kochen mit $KMnO_4$ nicht vollständig zers. werden. Entgegengesetzt der Behauptung der beiden Autoren wird man bei ihrer Methode vorhandene Eisencarbonate weder vollständig von der Bestimmung ausschliefsen, noch völlig quantitativ ermitteln können.

Schliefslich giebt die Methode unter sich nicht immer gut übereinstimmende Resultate, falls man nicht fast bis zur Trockne abdestilliert. Eine $^3/_4$-stünd. Destillationszeit reicht allein nicht aus. Man mufs also entweder bis zur Trockne abdestillieren oder grofse Mengen NH_4Cl nehmen, jedenfalls aber so viel Fl. übertreiben, dafs die Konzentration zum Schlufs der Operation etwa 25%ig ist.

Die Behauptung der beiden Autoren, dafs für die Beurteilung des Kalkbedürfnisses eines Bodens nur der Gehalt an $CaCO_3$ in Betracht komme, ist durchaus nicht allgemein gültig, vielfach ist eine Bestimmung des gesamten Kalkgehaltes geboten. Vf. empfiehlt hierfür die Methode von IMMENDORFF (Landw. Vers.-Stat. **34**. 379). Von der durch Extraktion des Bodens mit h. HCl erhaltenen Lsg. wird ein Teil mit NH_3 eben alkal. gemacht, in der Wärme der entstandene Nd. durch tropfenweisen Zusatz von HCl wieder gel., lebhaft aufgekocht, ein starker Überschufs einer konz. Lsg. von Ammonoxalat zugegeben, noch eine Zeit gekocht, mit NH_3 schwach alkal., mit Essigs. schwach sauer gemacht und nochmals aufgekocht. Eisen und Thonerde werden hierbei niemals mitgefällt, dagegen etwas Mn. Ist der geglühte Nd. dunkel gefärbt, so löst u. fällt man noch einmal. Das von PASSON (Z. f. angew. Ch. **1898**. 776; C. **98**. II. 679) vorgeschlagene Verf. zur Kalkbestimmung ist umständlicher, ohne genauer zu sein. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 854—58. 5/9. Chem. Lab. d. Moor-Vers.-Stat.) WOY.

Clemens Winkler, *Die elektrolytische Metallfällung unter Anwendung von Elektroden aus Platindrahtgewebe.* Verwendet man, wie üblich, zur quantitativen Bestimmung der Metalle auf elektrolytischem Wege Kathoden aus kegelförmig oder cylindrisch gebogenem Platinblech und Anoden aus starken Platindrahtspiralen, so ist die Stromdichte an der inneren Metallfläche gröfser, als an der äufseren, u. der

Metallüberzug wird ungleichartig. Benutzt man nach F. OETTEL (Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie **1894**. 192) als Kathode ein ebenes Platinblech u. als Anode eine Platingabel mit spiralig gewundenen Enden, so wird zwar eine allenthalben nahezu gleiche Stromdichte erzielt, doch zeigt sich ein nur mangelhaftes Anhaften der Ndd. Alle diese Übelstände lassen sich vermeiden durch Anwendung von Kathoden aus Platindrahtgewebe; hierbei umhüllt das niedergeschlagene Metall die Drähte röhrenförmig, die Ablagerung vollzieht sich auch bei gröfserer Stromdichte sehr gleichmäfsig, und die Ndd. blättern nicht ab. Bei dieser Anordnung wird die Fällungsdauer auf ungefähr den vierten Teil der sonst erforderlichen Zeit reduziert, und es gelingt auf diese Weise, auch gröfsere Kupfermengen aus schwefelsaurer Lsg. niederzuschlagen. — Eventuell zu amalgamierende Elektroden aus Messingdrahtgewebe sind übrigens schon von H. PAWECK (Österreich. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **46**. 570) für die elektrolytische Bestimmung des Zinks vorgeschlagen worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2192—94. 25/9. [25/7.] Chem. Lab. der königl. Bergakademie. Freiberg.) STELZNER.

E. A. Wülfing, *Über Gesteinsanalyse*. Der Vf. hat, im wesentlichen nach den BUNSEN'schen Methoden, die Analyse von vier *Keupermergeln* durchgeführt, während Dr. DITTRICH in Heidelberg am gleichen Material die Kontrollanalysen nach seinen eigenen und Methoden von JANNASCH vornahm. Es ergab sich in den Zahlen für SiO_2, FeO, CaO, MgO, K_2O, H_2O, CO_2 u. P_2O_5 meist genügende Übereinstimmung, während in den Werten für Al_2O_3, Fe_2O_3 und Na_2O recht erhebliche, immer nach derselben Seite liegende Differenzen zu Tage traten. — Da eine definitive Aufklärung hierfür noch nicht gegeben werden konnte, so sei auf das Original verwiesen, in welchem die Analysenzahlen in extenso mitgeteilt und die einzelnen Verff. diskutiert sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2214—24. 25/9. [11/7.] Tübingen.) STELZNER.

Herm. Noll, *Über die Bestimmung des kohlensauren Kalkes in Mergeln*. Auf der 12. Hauptversammlung des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen wurde ein von TACKE eingebrachter Antrag zur Bestimmung von basisch wirkenden Stoffen in Kalkdüngemitteln angenommen. Hiernach werden 0,2 g in feingemahlenem Zustande mit 200 ccm w. W. aufgeschüttelt, mit 25 oder 50 ccm etwa $^1/_5$ n. Schwefels. versetzt, die CO_2 durch Kochen entfernt und mit NaOH oder Barytlauge u. Phenolphtaleïn zurücktitriert. Die Gehaltsberechnung wird ohne Rücksicht auf die vorhandene Magnesia auf CaO ausgeführt. Diese Methode giebt in den meisten Fällen einen etwas höheren Prozentgehalt an CaO, wie die gewichtsanalytische Bestimmung der CO_2. Eisen und Thonerde tragen hieran nicht die Schuld, da sich in Sulfaten beider die Schwefels. in der Hitze durch Titrieren mit Barytlauge mit befriedigender Genauigkeit bestimmen läfst. Es sind vielmehr leicht zers. Ca- und Mg-Silikate, welche einen Teil der S. binden, während die austretende SiO_2 neutral wirkt. Bei Anwendung von HCl ergiebt sich dasselbe. Die Differenz bleibt meist unter 1% u. ist nicht grofs genug, den Wert der Methode für die mit ihr verfolgten Zwecke zu verringern. Ferrocarbonat, das bei der CO_2-Methode Fehler verursacht, worauf MAYER (S. 143) hingewiesen hat, stört aus den erwähnten Gründen bei der Titration mit Schwefels. nicht. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 859—60. 5/9. Chem. Lab. der Moor-Vers.-Stat. Bremen.) WOY.

Mecke, *Ein neues Reagens auf Alkaloide. Nachweis von Opium*. Vf. hat in der Auflösung von seleniger S. in konz. Schwefels., 0,5 g in 100 g, ein neues, sehr empfindliches Reagens auf gewisse Alkaloide entdeckt. Das Reagens verhält sich zu den reinen, von MERCK bezogenen Pflanzenbasen wie folgt:

	In der Kälte	Beim Erhitzen
Aconitin pur. pulv.	Fast farblos, gelblich.	Hellbraun-violett.
Aconitin deutsches.	Ebenso.	Ebenso.
Aconitin pur. cryst.	Farblos.	Ebenso.
Apomorphin.	Dunkelblau-violett.	Allmählich dunkelbraun.
Atropin.	Farblos.	Fast farblos.
Brucin.	Gelbrot.	Citronengelb.
Chinin.	Farblos.	Hellbraun.
Cocain.	Farblos.	Rosagelb.
Codeïn.	Von blau schnell in smaragdgrün, später in ein anhaltendes Olv übergehend.	Stahlblau, dann braun.
Coffeïn.	Farblos.	Farblos.
Colchicin.	Intensiv citronengelb.	Gelblich-braun.
Coniin.	Farblos.	Farblos.
Delphinin.	Tief rotbraun.	Braun.
Digitalin.	Gelb, sofort in Digitalisrot übergehend, allmählich verblassend.	Blauviolett, dann braun.
Morphin.	Kurze Zeit blau, dann intensiv und bleibend blaugrün bis olivgrün.	Braun.
Narceïn.	Schwach grünlichgelb, dann violett.	Dunkelviolett.
Narcotin.	Grünlichstahlblau, später kirschrot.	Kirschrot.
Nicotin.	Gelblich.	Gelblich.
Papaverin.	Grünlich-dunkelstahlblau, dann tief violett (Methylviolett).	Intensiv dunkel- (methyl-) violett.
Physostigmin	Bräunlichgelb.	Schwach braunrot.
Pikrotoxin.	Fast farblos.	Gelblich-braun.
Solanin.	Rötlichgelb.	Grau-braun.
Strychnin.	Farblos.	Farblos.
Thebaïn.	Tief orange, allmählich verblassend.	Dunkelbraun.
Veratrin.	Citronengelb, später olivgrün.	Bräunlich-violett.

Das Reagens eignet sich somit zum Nachweis von Colchicin, Digitalin, Veratrin und besonders der Opiumalkaloide. Das Verhalten der letzteren wurde näher geprüft, indem zunächst die Empfindlichkeit dieser Rk. im Vergleich zu den charakteristischen der bekannten festgestellt wurde.

Bei *Morphin* tritt bei 0,1 mg die Pellagri'sche Rk. noch deutlich ein, bei 0,05 mg ist bei der einen Base die Grünfärbung nach dem Jodzusatz zwar noch sichtbar, die Rotfärbung des Ä. aber sehr undeutlich, bei 0,025 mg versagt diese Rk. ganz. Bei der Schwefelsalpetersäurerk. fand Vf. dieselben Grenzen der Empfindlichkeit wie Husemann, 0,02 mg gaben noch den Farbenumschlag von gelblichrosa in dunkelrosa bei Zusatz von Salpeters. Das neue Reagens färbt jedoch noch 0,005 mg Morphin und Codeïn deutlich grün. Die Färbung des letzteren ist für den Opiumnachweis besonders wichtig, weil die bekannten Rkk. auf *Codeïn* bedeutend weniger empfindlich sind, als die des Morphins. Mit Schwefels. erhitzt oder nach längerem Stehen tritt schon bei 0,05 mg eine schwach bläulich-violette Färbung ein, während auf Zusatz von Eisenchlorid zur Schwefelsäurelsg. eine Farbenveränderung nicht wahrzunehmen ist, ebenso verhält sich Froehde's Reagens. Zur Rk. mit Chlorw. u. NH_3 gehören bedeutend gröfsere Mengen.

Bei *Thebaïn* wirkt vom Reagens wahrscheinlich nur die Schwefels. Nuance und

Intensität der Färbung ist die gleiche bei reiner Schwefels. und solcher, die selenige S. enthält. 0,05 mg färbt in beiden Fällen stark gelbbraunrot, 0,002 mg noch deutlich orange.

Mit *Papaverin* sind die Färbungen sehr intensiv. Bei 0,1 mg wurde eine ebenso starke violette Lsg. erhalten, wie bei der hundertfachen Menge mit reiner Schwefels. 0,1 mg giebt mit etwa 10 Tropfen des Reagenzes noch eine Lsg., die einer konz. Methylviolettlsg. gleicht.

Bei *Apomorphin* liegt die Grenze der Rk. bei ca. 0,005 mg. 0,05 mg mit Tropfen des Reagenzes werden noch stark blauviolett gefärbt, ebenso 0,02 mg. Die grünlich stahlblaue Lsg., welche *Narkotin* mit dem Reagens giebt, geht vom Rande aus innerhalb einer Stunde in die kirschrote über, welche die Base mit reiner Schwefels. nach 1—2 Tagen zeigt. Bei 0,025 mg ist die Blaufärbung schon sehr schwach, bei welcher Menge Erdmanns' Reagens noch deutlich, aber vorübergehend rosa färbt. Narkotin wird, mit dem neuen Reagens erhitzt, kirschrot und nicht, wie reine Schwefelsäure, violett. Die durch *Narceïn* bei dem Erhitzen mit dem Reagens eintretende Blaufärbung wird ebenfalls schon durch die kleinsten Mengen hervorgerufen.

Das neue Reagens ist somit empfindlicher, als die bisherigen, und ist dadurch ausgezeichnet, daſs die Rkk. schon in der Kälte eintreten. In der Praxis färben die begleitenden Extraktivstoffe sich beim Erhitzen mit Schwefels. oft bis zum Verdecken der Alkaloidrk., namentlich bei Rot, das durch Verunreinigungen leicht braun wird. Das Grün des neuen Reagens mit Codeïn und Morphin ist auch in einer gebräunten Lsg. noch zu erkennen.

Vf. bespricht den Nachweis von Opium. Das von Hilger u. Küster empfohlene Verf. hält nicht das, was die Vff. versprechen. Narkotin kann auf die angegebene Weise von den anderen Basen nicht getrennt werden. In der Praxis sind auſserdem die Verdunstungsrückstände, auch bei sehr günstigem Material (frische Kinderleichen, ausgepumpter Mageninhalt) nicht so rein, daſs sie eine direkte Prüfung auf Narkotin zulieſsen, auch nicht, wenn die weins. Auszüge vorher gründlich durch Eindampfen, Aufnehmen mit A. etc. gereinigt wurden. Auch die reinen Codeïnrkk. werden bezweifelt. Dagegen scheint das Verf. vorteilhaft verwendbar zur Beseitigung lästiger Extraktivstoffe durch Extraktion der sofort alkal. gemachten Gipsmasse.

Vf. prüfte das neue Reagens an Fleischteilen, die, mit Speiseresten vermischt, teils mit einer Abkochung von 4 g Mohnköpfen, teils mit 2 g offizineller Opiumtinktur starker Fäulnis überlassen worden waren. Der Teil mit den Mohnköpfen wurde nach Hilger und Küster behandelt, der Ä.-Rückstand aus saurer Gipsmasse gab mit dem neuen Reagens deutlich Grünfärbung, der aus der alkal. Gipsmasse nicht. Nach Zusatz von Chlorammonium und Ausschütteln mit Chlf. färbte sich der Rückstand mit dem Reagens olivgrün, später violett (Papaverin?). In der üblichen Weise konnten Narkotin, Codeïn und Morphin nicht nachgewiesen werden. In einer Abkochung von 1 g Mohnköpfen konnte Codeïn mit dem Reagens nachgewiesen werden.

Aus der Masse mit der Opiumtinktur wurde die Hälfte der Auszüge = 0,1 g Opium in Arbeit genommen. Nach Entfernung der aus saurer Lsg. in Ä. übergehenden Stoffe und nach Zusatz von NaOH wurde mit 20 ccm Ä. ausgeschüttelt. 1 ccm des Ä. = 0,055 g Opium gab einen Rückstand, der ohne weitere Reinigung sich mit dem Reagens tief olivgrün färbte, nach einiger Zeit traten beim Neigen des Schälchens rotbraune und violette Streifen auf (Thebaïn und Papaverin?). Der Rückstand von 5 ccm des Ä färbte sich mit konz. Schwefels. sofort gelbbraun, eine Blaufärbung beim Erhitzen wurde nicht beobachtet. Auf Zusatz von Eisenchlorid zur kalten Lsg. in Schwefels. wurde bei der gleichen Menge schwache grüne Färbung, entstanden durch das Gelb der Verunreinigungen und das Blau der Codeïnrk., hervorgerufen. Aus 2 ccm des Ä. wurde diese Rk. nicht mehr erhalten. In der zweiten

und dritten Ausschüttelung konnte Codeïn durch das Reagens ebenfalls noch nachgewiesen werden. Nach Zusatz von Chlorammonium wurde mit 20 ccm Chlf. ausgeschüttelt. Das in 1 ccm desselben enthaltene Morphin gab sich sowohl durch das Reagens, als auch durch die Schwefelsalpetersäurerk. zu erkennen, letztere versagte bei 0,1 ccm, während das Reagens den auf einen kleinen Fleck zusammengezogenen Verdunstungsrückstand noch intensiv grün färbte. Durch die Morphin- und Codeïnreaktion kann Opium durch das neue Reagens also noch nachgewiesen werden, wenn dies mit anderen Reagenzien wegen geringer oder verunreinigter Substanz nicht mehr möglich ist. (Z. öffent. Ch. **5.** 351—54. 30/8. [24/6.] Öffent. chem. Lab. Dr. Mecke. Dr. Wimmer. Stettin.) Woy.

O. Linde, *Über einige neuere Alkaloidbestimmungsmethoden.* (Forts. von Arch. der Pharm. **237.** 172; C. **99.** I. 1227.) Vf. bespricht eingehend die Verfahren von Keller (Schweiz. Wchschr. Pharm. **32.** 133; C. **94.** I. 932 und frühere Referate), Ekroos (Arch. der Pharm. **236.** 328; C. **98.** II. 650) und Katz (Arch. der Pharm. **236.** 81; C. **98.** I. 1244) und erörtert an der Hand eigener Experimente die Fehlerquellen und Ungenauigkeiten dieser Methoden. Die Keller'sche Alkaloidextraktion ist weder bei Chinarinde, noch bei Strychnossamen vollkommen. Das speziell für Chinarinde ausgearbeitete Verfahren von Ekroos, welches eine Vereinfachung des Keller'schen ist, führt, auf fetthaltige Drogen angewendet, zu falschen Resultaten. Die Grundzüge eines Verf., welches die den obigen Methoden anhaftenden Mängel nicht zeigt, sind in dem vom Vf. (Pharm. Centr.-H. **36.** 349; C. **95.** II. 188) für Extract. fluid. Hydrastis mitgeteilten gegeben.

Bezüglich der Einzelheiten der Abhandlung mufs auf das Original verwiesen werden. (Arch. der Pharm. **237.** 392—408. 25/7. und 31/8. [März.] Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) v. Soden.

Fr. Bolm, *Über die Wägung des bei der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung abgeschiedenen Kupferoxyduls als Kupferoxyd.* Der Vorschlag von Farnsteiner (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2.** 235; C. **95.** II. 618), das bei der Zuckerbestimmung abgeschiedene Cu_2O zu CuO zu oxydieren und als solches zu wägen, gab Veranlassung, bei einer grofsen Reihe von Zuckerbestimmungen in Weinen das Kupfer sowohl als CuO, wie nach Reduktion desselben als Cu zu wägen. Bei Multiplikation mit 0,799 (Cu = 63,6, O = 16) stimmten die Resultate beider Wägungsformen bis auf ganz unbedeutende Unterschiede überein. Vf. filtriert durch Asbeströhrchen und oxydiert durch Erhitzen unter gleichzeitigem Durchleiten eines getrockneten Luftstromes vermittels eines Aspirators. Das Röhrchen wird etwa alle 2 Minuten um $^1/_4$ gedreht, die Oxydation ist sicher beendet, wenn bei mäfsiger Hitze, so dafs der Asbest eben ins Glühen kommt, etwa 1 l Luft durchgesaugt ist. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **2.** 689—92. September. Oenochem. Vers.-Stat. Geisenheim.) Woy.

Oskar Blank u. Hermann Finkenbeiner, *Über die quantitative Bestimmung von Formaldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd.* Gegenüber der Angabe von Harden (Proceedings Chem. Soc. **15.** 158; C. **99.** II. 248), dafs die Oxydation des Formaldehyds mittels alkal. H_2O_2-Lsg. nur dann quantitativ sei, wenn der Aldehyd im Überschufs vorhanden ist, führen die Vff. an, dafs ihre Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31.** 2979; C. **99.** I. 153) in der Zwischenzeit vielfach geprüft wurde und sich unter allen Bedingungen bewährte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 2141. 25/9. [3/8.] Chem. Fabrik von H. Blank. Hoberlehme.) Stelzner.

Bibliographie.

Abegg, R., Das Verhältnis anorganischer und organischer Chemie aus physikalisch-chemischem Gesichtspunkt. Göttingen 1899. 8. 8 SS. Mark 0,40.

Arnold, E., Die Entwickelung der Elektrotechnik in Deutschland. Karlsruhe 1899. 8. 19 SS. Mark 0,50.

Auerbach, F., Kanon der Physik. Die Begriffe, Prinzipien, Sätze, Formeln, Dimensionsformeln u. Konstanten der Physik, nach dem neuesten Stande der Wissenschaft systematisch dargestellt. Leipzig 1899. gr. 8. XII u. 522 SS. Mark 11.

Bauer, A., Zum 100-jährigen Jubiläum der Gasflamme. Wien (Vortr. Verbr. naturw. Kenntn.) 1899. 8. 34 SS. Mark 0,80.

Blücher, H., Gifte und Vergiftungen, sowie die erste Hilfe in Vergiftungsfällen. Leipzig 1899. 8. XIV u. 199 SS. mit 4 Farbendrucktafeln u. 7 Abbildungen. Leinenband. Mark 3.

Burbury, S. H., On the Kinetic Theory of Gases. Cambridge 1899. 8. 157 pg. cloth. Mark 8,40.

Clerc, L. P., La Chimie du photographe. (5 volumes.) Vol. III: Préparation des surfaces sensibles. Paris 1899. 8. av. figures. Mark 1,50.
Volumes I et II. 1898—99. av. figures. Mark 3.

— La Photographie des couleurs. Paris 1899. 8. 161 pg. av. figures. Mark 2,30.

Coupin, H., Les Diastases ou Ferments solubles. Paris 1899. 8. 20 pg. av. 17 figures. Mark 1,50.

Coutière, H., Poissons venimeux et Poissons vénéneux. Venins. Toxalbumines du sérum et des organes. Toxines microbiennes d'infection et de putréfaction. Paris 1899. gr. in-8. 221 pg.

Freundler, P., La Stéréochimie. Paris 1899. 8. cart. Mark 1,80.

Hewitt, J. D., Organic chemical Manipulation. London 1899. 8. 272 pg. with 63 illustrations. cloth. Mark 4,70.

Hillebrand, W. F., Praktische Anleitung zur Analyse der Silikatgesteine, nach den Methoden der geologischen Landesanstalt der Vereinigten Staaten. Nebst einer Einleitung, enthaltend einige Prinzipien der petrographisch-chemischen Forschung von F. W. Clarke und W. F. Hillebrand. Übersetzt u. für den Gebrauch in Laboratorien herausgegeben von E. Zschimmer. Leipzig 1899. Lex. 8. m. 1 Holzschnitt. Mark 2.

Inwald, O, Studien über die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Phosphatgläsern. Ein Beitrag zur Kritik des Beinglases. Berlin 1899. 8. 42 SS. Mark 1,50.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen u. angewandten Chemie. Herausgegeben von R. Meyer. Jahrgang VIII: 1898. Braunschweig 1899. gr. 8. XII u. 546 SS. Mark 14.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von F. Fittica. Für 1892. Heft V. Braunschweig 1899. gr. 8. SS. 1873—2352. Mark 12.

Koller, T., Handbuch der rationellen Verwertung, Wiedergewinnung und Verarbeitung von Abfallstoffen jeder Art. 2., vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Wien 1899. 8. VIII und 320 SS. m. 22 Abbildungen. Mark 4.

Lassar-Cohn, Einführung in die Chemie in leichtfaſslicher Form. Hamburg 1899. 8. m. 58 Abbildungen. Mark 4.

Liesegang, R. E., Photographische Chemie. 2. Auflage. Düsseldorf 1899. gr. 8. 172 SS. Mark 2,50.

Löb, W., Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen. 2., erweiterte und umgearbeitete Auflage. Halle 1899. 8. III und 89 SS. Mark 3.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Färben. **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Erzeugung der im Patent 83046 und dessen Zusätzen beschriebenen Thiazinfarbstoffe auf der Faser.* Die nach dem Verf. des Patentes 83046 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 891; C. **95**. II. 1064) u. dessen Zusätzen aus α_1-β_1-Naphtochinon-α_2-sulfos. u. z. B. p-Amidodimethylanilinthiosulfos. entstehenden Zwischenprodd. (Oxyindophenolthiosulfoss.) werden, wie im Patent 103574 (s. vorstehend), mit Chromoxydsalzen, aber unter Zusatz schwach alkal. wirkender Salze, wie Natriumacetat, Natriumthiosulfat, aufgedruckt. Da diese Zwischenprodd. in alkal. Lsg. sehr leicht in den Farbstoff übergehen, so erfolgt die B. des Farblackes bereits beim Dämpfen ohne Druck. Die so erhaltenen Färbungen, eine schön indigoblaue Nuance, sind sehr gleichmäfsig und vollkommen waschecht, selbst gegen kochende Sodalösung. (Patentbl. **20**. 518. DRP. 103575. 10/7. 96.)

S. Wallach & Co. und **Camille Schoen**, Mülhausen i. E., *Verfahren zur Befestigung von Farben auf der Faser mittels der Ammoniak- oder Disulfitverbindungen des Formaldehyds und Leim oder Caseïn.* Um im Kattundruck die Albuminfarben durch ein billiges, gleichwertiges Material zu ersetzen, fügt man den in bekannter Weise mit Leim- oder Caseïnlsg. versetzten Farben die Ammoniak- oder Bisulfitverbindungen des Formaldehyds zu. Die so hergestellten Druckfarben sind wochenlang haltbar, ohne zu koagulieren. Wird nach dem Aufdrucken der Farbe erhitzt oder gedämpft, so wird Formaldehyd aus seinen Verbb. frei und liefert mit Leim oder Caseïn die bekannten unl. Verbb. Die Zers. der Formaldehydverbb. wird begünstigt durch Zugabe von Natriumcarbonat. Ist der Verdickung ein unl. Farbstoff zugefügt worden, so ist derselbe nach dem Dämpfen auf der Faser befestigt und widersteht einer kochenden Seifenlsg. Man bewirkt eine vollständige Fixierung schon durch Zusatz von 4% Formaldehyd (in Form der obenerwähnten Verb.) vom Gewicht des angewandten Leimes. (Patentbl. **20**. 518. DRP. 103576. 29/5. 97.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung schwarzer Azofarben auf der Faser aus Diamidodimethylcarbazol und β-Naphtol.* Druckt man auf mit β-Naphtolgrund versehenen Baumwollstoff die Tetrazoverb. des nach Patent 58165 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. Ref. 847; C. **91**. II. 688) dargestellten Diamidodimethylcarbazols auf, so erhält man ein sehr tiefes, violettstichiges Schwarz, welches in bezug auf Waschechtheit und Lichtechtheit von keinem anderen nach den bis jetzt üblichen Methoden erhältlichen Azoschwarz erreicht wird. (Patentbl. **20**. 533. DRP. 103723. 19/3. 98.)

Anstriche. **Carl Max Lubecius**, Berlin, *Verfahren zur Imitation von Holzintarsien.* Die Erfindung betrifft eine Ausführungsform des durch Patent 79321 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 484) geschützten Verfahrens zur Imitation von Holzintarsien. Nach dem neuen Verf. wird die Holzfläche zuerst mit Spirituslack behandelt, bevor man darauf mit geleimter Wasserlasur den Grundton erzeugt, auf welchen der dunkel erscheinende Hintergrund oder Ornamente, die dunkel bleiben sollen, mit harzhaltigem Öllack angelegt, bezw. fixiert werden. Beim nachfolgenden Abwaschen wird nur die Wasserlasur entfernt. (Patentbl. **20**. 503. DRP. 103439. 4/9. 97.)

Albert Wolff, Utrecht, Holland, *Verfahren zur Herstellung von Wichse aus völlig abgenutzten, ungemahlenen Knochenkohlenrückständen.* Die völlig abgenutzten ungemahlenen Knochenkohlenrückstände werden mit Salzs. ausgelaugt u. nach dem Auswaschen mit den übrigen zur Bereitung von Wichse nötigen Stoffen vermischt. (Patentbl. **20**. 536. DRP. 103684. 15/10. 97.)

Schlufs der Redaktion: den 18. Sept. 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 15. 11. Oktober.

Apparate.

O. Lohse, *Über Asbestfilter.* Der Vf. weist auf die Nachteile hin, welche sich bei quantitativen Arbeiten durch die Verwendung von Glaswolle als Filtriermaterial ergeben, erinnert daran, dafs schon früher von den namhaftesten Chemikern Asbestfilter empfohlen worden sind und beschreibt dann die nach seinen Angaben von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig konstruierten, in Fig. 34 zusammengestellten

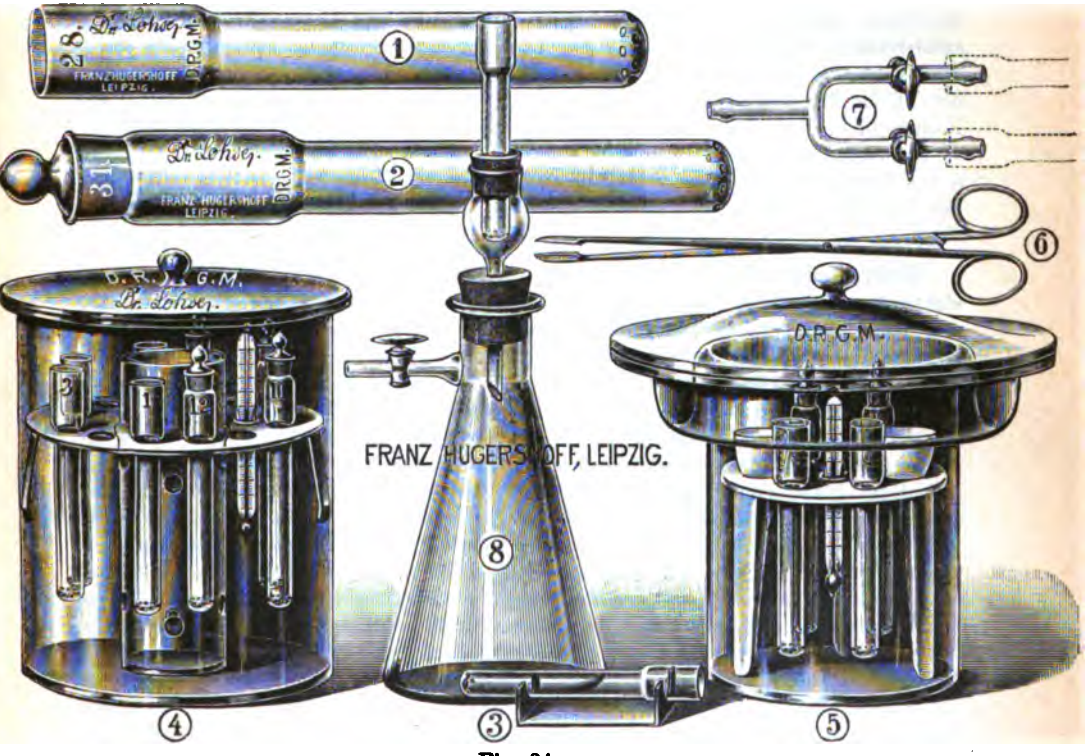


Fig. 34.

App., welche ein bequemes und sicheres Arbeiten mit Asbestfiltern gestatten. Die Röhrchen (1 u. 2) sind 12 cm lang und besitzen im unteren Teile eine lichte Weite von 15, im oberen von 20 mm; der Boden ist mit einem Siebkranz von Löchern versehen; der kropfartig erweiterte Teil dient als Trichter und zugleich als Widerlager beim Einhängen in das Exsikkatorgestell. Die Wägung der Röhrchen geschieht auf einem Bock (3) aus Aluminium. Als Exsikkatoren haben sich die in (4) u. (5) abgebildeten Formen bewährt. Zum Herstellen, bezw. Herausnehmen der Asbest-

polster ist eine Zange vom Typus (6) sehr bequem. Diese Polster werden 10—12 mm hoch hergerichtet, mit 200 ccm h. W. ausgewaschen und bei 150° getrocknet. Das Filtrieren und Auswaschen der Ndd. ermöglicht die in (8) wiedergegebene Vorrichtung; die Absaugeflasche wird zweckmäſsig mit einer Volumteilung versehen. Zum Ausglühen der Ndd. dient das Gabelrohr (7), welches den besonderen Vorzug bietet, daſs die Substanz vor der Berührung mit den Verbrennungsgasen oder der atmosphärischen Luft geschützt ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2142—66. 25/9. [17/7.] Univ.-Lab. Kiel.) Stelzner.

Allgemeine und physikalische Chemie.

T. C. Mc. Kay, *Berechnung des Leitungsvermögens der Lösungen von Kalium-Magnesiumsulfat in Wasser.* Die Abhandlung enthält die Ergebnisse der Bestimmung der Leitfähigkeit bei 18° von Kalium- und Magnesiumsulfatlsgg. einerseits, sowie von äquimolekularen Gemengen dieser, resp. des Doppelsalzes $K_2Mg(SO_4)_2$ andererseits. Der Vergleich ergiebt, daſs in verdd. Lsgg. das Doppelsalz in die Einzelsalze zerfällt, dagegen sollen bei konzz. Lsgg. letztere verbunden bleiben. Eine nach dem Verd. im Leitfähigkeitsgefäſs eintretende Zunahme der Leitfähigkeit „erklärt" der Vf. in der Weise, daſs das Hinzufügen von W. und möglicherweise auch das Rühren in der Lsg. bei dem Doppelsalz eine schnelle Trennung hervorgerufen habe (?). — Es werden schlieſslich noch die DD. der Lsgg. der Einzelsalze, sowie des Doppelsalzes für einen Konzentrationsbereich von 1 bis 0,01 fach normal für jene mitgeteilt. Die Lsg. des Doppelsalzes hat eine geringere D. als die der Einzelsalze. (Elektrochem. Ztschr. 6. 111—15. 12/8.) Böttger.

Konrad Norden, *Über den Vorgang an der Aluminiumanode.* (Ein Beitrag zur elektrochemischen Umformung von Wechselstrom in Gleichstrom.) Der Vf. giebt eine Übersicht über die Entwickelung der Kenntnisse der Polarisationserscheinungen an Aluminiumanoden, welche nach Pollack und Grätz zur Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom verwendet werden. — Wöhler und Buff, welche bei der Elektrolyse von HCl oder Chloriden zwischen Al-Elektroden beiderseits Entw. von H beobachteten, führten die Erscheinung auf chemische Lösung von Al zu basischem Chlorid unter Abscheidung von Wasserstoff zurück. Beetz nahm an, daſs sich durch Einw. von entladenem O ein Suboxyd bildet, welches sich unter Entbindung von H zu einem Oxychlorid l. — Diese Deutung der Wöhler'schen Angaben wird vom Vf. als unhaltbar widerlegt und ebenso aus den zum Nachweis eines niederen Oxyds unternommenen späteren Unterss. der Schluſs abgeleitet, daſs die Existenz eines solchen mit zwingender Notwendigkeit nicht erwiesen ist. Von seiten der Physiker ist die Erscheinung in anderem Sinne gedeutet worden, nämlich durch Betrachtung der auf der Elektrode abgelagerten Schicht als Dielektrikum von groſsem Widerstand und geringer metallischer Leitfähigkeit.

Der Vf. hat die Vorgänge an einer Aluminiumelektrode unter geeigneten Bedingungen bei wechselnder Stromrichtung unter Verfolgung der Polarisation nach der Methode von Fuchs, der Änderung des Gewichtes der Anode und der Zus. der Lsg., sowie der Analyse der ausgeschiedenen Gase und der von der Elektrode abgetrennten Häute studiert.

Als Elektrolyt diente Schwefels. Die Verss. haben ein Plus von H und O ergeben, welche nach Ansicht des Vf.'s von einer chemischen Rk. und zwar der Auflösung von Al in verd. H_2SO_4, resp. in gebildetem Sulfat herrühren. Dieser Vorgang findet während der Periode statt, in welcher Al als Anode dient. Durch kathodische Polarisation wird die Zus. der Haut nicht geändert, da die dem durchgegangenen Strome entsprechende Menge H als solcher und O teils als Gas, teils als gebundener

O in der abgelösten Haut und auf der Anodenschicht gefunden wurde. — Die mittlere Zus. der Häute ist: 69,8 % Al_2O_3, 13,2 % SO_3, 14,8 % H_2O und 2,2 % SiO_2, was einem Gemenge von basischem Sulfat und Hydroxyd entspricht. Die Wirkung der S. auf die Elektrode ist unabhängig vom Strome, die Entstehungsdauer der Schicht, und damit die Zeit, an welcher sich stationäre Vorgänge einstellen, ist jedenfalls sehr klein und es findet nicht, wie Beetz angiebt, nach Maßgabe der Stärke der Oxydschicht eine Zunahme der Sauerstoffentw. statt. Eine zeitliche Verfolgung der Vorgänge (allerdings in ziemlich großen Zeitintervallen) ergiebt vielmehr, daß in den ersten 30 Minuten ein größeres Volum O abgeschieden, dagegen Al in gleichem Betrage gel. wird.

Nach Ansicht des Vf.'s erfolgt der Prozeß der Auflösung nur insofern auf Kosten der elektrischen Arbeit, als der entladene O $Al_2(OH)_6$ bildet, welcher durch H_2SO_4 zu Sulfat gel. wird. Die weiteren Vorgänge zerlegt der Vf. in abwechselnde B. von basischem Sulfat u. Einw. von S. auf dieses unter Rückbildung von Sulfat. In den Lsgg. der Chloride entsteht nicht Oxyd, sondern das Chlorid, welches seinerseits unter Entw. von H Al aufzulösen vermag. Als direkte Folge aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, daß in solchen Elektrolyten, welche das Hydroxyd weniger leicht und schnell lösen, z. B. Neutralsalzlösungen die Stromleitung stärker beeinträchtigt wird, was ganz im Einklang mit den praktischen Erfahrungen steht. (Z. f. Elektrochemie **6**. 159—67 und 188—202. 12/9. u. 19/9.) Böttger.

Louis Kahlenberg, *Potentialdifferenzen zwischen Metallen und nicht-wässerigen Lösungen ihrer Salze.* Die Arbeit schließt sich an die Abhandlung von Kahlenberg und Lincoln (The Journ. of Physical Chem. **3**. 12; C. **99**. I. 810), welche die Prüfung der Anwendbarkeit der Dissociationshypothese auf den Zustand von Salzen in verschiedenen Lösungsmitteln, deren Lsgg. den elektrischen Strom leiten, zum Gegenstande hat. Der Vf. hat aus diesem Anlaß die Potentialdifferenzen verschiedener Metalle gegen Salzlösungen in den verschiedensten Lösungsmitteln bestimmt und ist dabei zu Ergebnissen gelangt, welche sich mit den bisherigen Erfahrungen nicht in Einklang bringen lassen. — Am eingehendsten sind die Verhältnisse beim Silbernitrat unters., und zwar ist Silber in $^1/_{10}$ normalen Lsgg. immer positiv, am stärksten in Aceton (—1,168), am wenigsten in Propylamin (—0,361). Je näher die Lösungsmittel in chemischer Beziehung stehen, um so kleiner sind die Unterschiede der Potentiale. — Mg gegen Mg-Nitrat in Pyridin und Anilin ist positver als gegen $Mg(NO_3)_2$ in wss. Lsg. — Zn gegen $ZnCl_2$ in Pyridin, Anilin und A. ist positiver als in wss. Lsg., gegen $Zn(NO_3)_2$ in Pyridin ist es etwa ebenso negativ als in W., während das Metall gegen die Lsg. in Anilin viel weniger negativ ist. Bemerkenswert ist, daß aus den Beobachtungen über die Einstellung des Elektrometers zu folgern ist, daß die Lsg. des Nitrats in Pyridin ein guter Leiter ist, während dasselbe für Anilin nicht zutrifft. Das Chlorid giebt in Pyridin, Chinolin und Anilin eine Lsg. von geringer Leitfähigkeit. — Cd ist negativer gegen $Cd(NO_3)_2$ in Pyridin; Pb ist gegen Nitrat in Pyridin und Anilin positiver als gegen $Pb(NO_3)_2$ in Wasser. — Cu ist gegen das Nitrat in Anilin etwas positiver als gegen Nitrat in wss. Lsg., während Cu gegen $CuSO_4$ in Methylalkohol erheblich positiver ist. — Aus den Messungen von Ketten mit Pt, welches in Lsgg. von $FeCl_3$ in verschiedenen Lösungsmitteln taucht, ergiebt sich ebenfalls eine deutliche Veränderlichkeit des Oxydationspotentials mit der Natur des Lösungsmittels.

Der Vf. betrachtet die Ergebnisse vom Standpunkte der osmotischen Theorie und hat zunächst festgestellt, daß das Faraday'sche Gesetz auch für nicht-wässerige Lsgg. Geltung hat. Dagegen ergiebt sich bei den Verss., die Lösungsdrucke der Metalle in den verschiedenen Lösungsmitteln aus der Potentialdifferenz und der Konzentration der Ionen zu berechnen, daß dies nicht angängig ist wegen der Unmög-

lichkeit, aus der Veränderlichkeit der Leitfähigkeit mit der Gesamtkonz. des Salzes oder aus Molekulargewichtsbestimmungen einen Aufschluſs über die Konz. der Ionen zu bekommen. — Der Lösungsdruck des Silbers in Acetonitril scheint gröſser zu sein als in W. — Ein besonderes Verhalten zeigt Ag gegen $AgNO_3$ in Pyridin, und zwar ist das Potential um etwa 0,48 Volt negativer als gegen $AgNO_3$ in W. Das Potential ändert sich bei Zusatz von W. in dem Sinne, daſs das Potential sich demjenigen einer wss. Lsg. von $AgNO_3$ nähert. Da nun aus dem chemischen Verhalten von $AgNO_3$-Pyridinlsgg. die Annahme von der B. komplexer Ionen nicht hergeleitet werden kann, hält der Vf. die Deutung der Ergebnisse im Sinne einer entsprechenden Veränderlichkeit des Lösungsdruckes für folgerichtig. Ist diese durch die Natur des Lösungsmittels, resp. durch gel. Stoffe bedingt, so erhebt sich die Frage, ob die elektrolytische Dissociationshypothese zweckmäſsig ist. (The Journ. of Physical Chem. 3. 379—403. 11/9. [10/6.] Madison. Lab. of Physical Chemistry, Univers. of Wisconsin.) Böttger.

H. M. Dawson und **P. Williams**, *Die Beurteilung der Sättigung von Lösungen durch Messung der Leitfähigkeit.* Diese Abhandlung schlieſst sich an die Mitteilungen von van't Hoff (S. 409) an. Der App., dessen die Vff. sich bei ihren Verss. bedienten, hatte beistehende Gestalt (Fig. 35). Die Glaskugeln mit den beiden Elektroden haben einen Inhalt von ca. 8 ccm; in *a* und *b* befindet sich Quecksilber zur Herstellung der Leitung für den zugeführten Strom. Die Röhre *c*, welche einen inneren Durchmesser von 2 mm hat, wird mit *e* durch einen Kautschukschlauch verbunden, *f* und *d* dienen dazu, die Fl. aus dem Gefäſs, in welchem die Sättigung bewerkstelligt wird, in das Kugelsystem überzutreiben. Die Gröſse der Elektroden kann beim Platinieren mit Lummer-Kurlbaum'scher Lsg. bis auf 1 ccm verkleinert werden. — Die Bestimmungen der Leitfähigkeit von Lsgg., welche in bezug auf $Na_2SO_4 \cdot 10aq$, resp. Na_2SO_4 gesättigt sind, ergaben aus dem Richtungswechsel der Kurven, welche die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur darstellen, den Umwandlungspunkt bei 32,55°. Aber die Änderung der Leitfähigkeit ist ziemlich klein ein Fall, welcher bei Vermehrung der Konzentration von ll. Stoffen nicht selten ist; ja es giebt Fälle ($MgSO_4$, K_2CO_3, $CaCl_2$) in denen eine Vermehrung der Konzentration eine Verminderung der Leitfähigkeit zur Folge hat. Vff. haben, weil für ein weniger ll. Salz im Umwandlungspunkte eine erheblichere Änderung der Leitfähigkeit zu erwarten ist, auch Thoriumsulfat, welches nach Roozeboom bei 43° aus dem Nona- in das Tetrahydrat übergeht, unters.; die Richtungsänderung der beiden Kurven ist sehr stark, und der auf diesem Wege gefundene Punkt liegt etwa bei 48°. Dilatometrische u. tensimetrische Bestimmungen haben ergeben, daſs derselbe bei 46,5, resp. zwischen 47 und 48° liegt, daſs somit die von Roozeboom bestimmte Temperatur etwas zu niedrig liegt. — Die Vff. heben besonders den Wert für die Bestimmung des Umwandlungspunktes zweier Systeme bei tiefen Temperaturen hervor und beabsichtigen, die Methode auf kompliziertere Systeme anzuwenden. (Z. f. Elektrochemie 6. 141—44. 5/9.) Böttger.

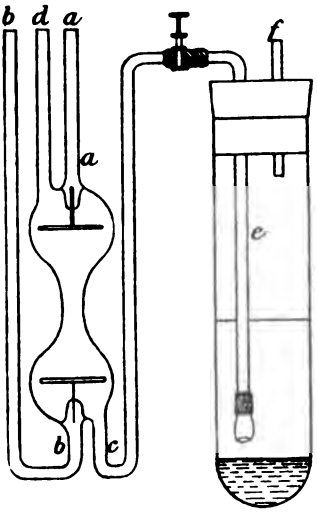


Fig. 35

A. Ponsot, *Zusatz zur Mitteilung über die kryoskopischen Messungen.* Vf. korrigiert einige Zahlen in seiner früheren Mitteilung (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 356; C. **99**. I. 1149), durch welche aber die Schlufsfolgerungen nicht berührt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 764—65. 5/9.) Hesse.

F. P. Dunnington u. **T. Hoggard**, *Thermische Effekte der Verdünnung einiger Salze.* Vff. lösen eine Reihe von Salzen zunächst mit einem sehr geringen Überschufs W., u. zwar in einer bekannten Anzahl Moleküle des letzteren u. bestimmen nun die thermischen Änderungen, die durch weitere Verd. um je 1, 2, 3 etc. Mol. W. eintreten. Z. B. wird Lithiumchlorid (42,5 g) in 4 Mol. W. (72 ccm) gelöst. Zusatz eines 5. Mol. W. (18 ccm) ergiebt +678 Cal., eines 6. Mol. +422 Cal., des 9. +141 etc. Gewöhnlich ist der Effekt bei Zusatz der 1. Mol. am gröfsten. Calciumnitrat zeigt eine merkwürdige Ausnahme. Es erzeugt zuerst Wärme und absorbiert später dieselbe.

Moleküle Wasser	1	2	3	4	5	6	7	8
Ammoniumacetat . . .	—	—	—	119	103	95	—	60
Lithiumchlorid	—	—	—	—	678	422	230	183
Natriumbromid	—	—	—	—	—	—	—	—
Magnesiumnitrat . . .	—	—	—	—	—	76	37	33
Calciumchlorid	—	—	—	—	—	—	—	—
Magnesiumchlorid . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Strontiumchlorid . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Calciumnitrat.	—	—	—	—	—	—	—	—
Calciumnitrat + 30 H_2O	—	—	—	—	—	—36	—	—
Ammoniumnitrat . . .	—	—	—	—	—290	—205	—172	—
Natriumnitrat	—	—	—	—	—	—	—	—
Ammoniumchlorid . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
Natriumchlorid	—	—	—	—	—	—	—	—
Kaliumchlorid	—	—	—	—	—	—	—	—
Kaliumbromid	—	—	—	—	—	—	—	—
Kaliumjodid	—	—	—	—	—	—	—	—160

Moleküle Wasser	9	10	11	12	13	14	15	etc.
Ammoniumacetat . .	—	52	—	44	—	—	—	(20) 27
Lithiumchlorid . . .	141	—	86	—	—	53	—	(22) 1
Natriumbromid . . .	—	—	—	—	223	79	—	(22) 3
Magnesiumnitrat. . .	—	—	—	7	—	—	—	(16) 1
Calciumchlorid . . .	—	—	—	508	123	—	66	(25) 1
Magnesiumchlorid . .	—	—	—	—	370	268	—	(30) 2
Strontiumchlorid. . .	—	—	—	—	—	—	64	(16) 23
Calciumnitrat. . . .	—	131	41	21	8	—5	—22	(17) —53
Calciumnitrat + 30 H_2O	—	—	—30	—	—	—	—	—
Ammoniumnitrat . .	—122	—	—97	—	—68	—	—	(24) —19
Natriumnitrat. . . .	—87	—	—50	—	—	—	—16	(30) —1
Ammoniumchlorid . .	—	—	—	—	—75	—54	—51	(24) —11
Natriumchlorid . . .	—	—	—11	—11	—12	—10	—	(22) —1
Kaliumchlorid . . .	—	—	—	—	—	—221	—33	(17) —0
Kaliumbromid . . .	—	—	—139	—73	—77	—	—21	(27) —0
Kaliumjodid	—	—	—48	—	—	—	—	(30) —1

(Amer. Chem. J. **22**. 207—11. Sept. [Mai.] Univ. Virginia.) Posner.

J. E. Trevor, *Notizen über das Energietheorem.* Der Vf. giebt eine Ableitung der Fundamentalgleichung in der Energielehre, auf die in abgekürzter Form nicht

einzugehen ist, da dieselbe eine wesentliche neue Seite nicht bietet. (The Journ. of Physical Chem. **3**. 339—48. 11/9.) BÖTTGER.

J. H. **Pettit**, *Minimum der Siedepunktskurve und Zusammensetzung des Dampfes von Flüssigkeitspaaren.* Von den angewendeten, sorgfältig gereinigten Stoffen hat der Vf. folgende Kp_{760}. bestimmt: Methylalkohol 65,52°, Aceton 56,52°, Äther 34,97° und Chloroform 61,97°. Der Kp. des Chlf. sinkt sehr stark durch Zusatz geringer Mengen von Methylalkohol; das Gemenge mit dem niedrigsten $Kp_{746,2}$ 53,5° enthält etwa 90% Chlf. und 10% Methylalkohol. Äthyl-Methylalkohol zeigen eine Siedepunktskurve ohne Maximum und Minimum. Die Ergebnisse der Unters. des Paares Aceton-Methylalkohol decken sich mit den Angaben von HAYWOOD (S. 410). Der Vf. hat zur Prüfung des von BANCROFT ausgesprochenen Satzes, daſs zwei mischbaren Fll., deren Dampfdruckkurven sich bei einer Temperatur schneiden, Gemenge mit einem Minimum oder Maximum des Dampfdruckes bilden, die diesbezügliche Litteratur zusammengestellt und ist auſser den erwähnten Fällen, für welche dieses Theorem zutrifft, auf mehrere Flüssigkeitspaare gekommen, für welche ein Schnittpunkt der Druckkurven in der Nähe der kritischen Temperatur eines der Bestandteile, z. B. für Ä. und CS_2, nahe derjenigen des Ä liegt. Für Aceton-Methylalkohol hat der Vf. die Zus. des Dampfes der verschiedenen Gemenge bestimmt. (The Journ. of Physical Chem. **3**. 349—63. 11/9. Cornell University.) BÖTTGER.

P. **Duhem**, *Dissociationsdruck von H. Sainte-Claire Deville.* Wie der Vf. aus einer Denkschrift: De l'influence de la pression sur les actions chimiques, welche bereits 1837 von dem französischen Physiker und Chemiker GEORGES AIMÉ herausgegeben worden ist, ersehen hat, ist die Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichts vom Drucke schon 30 Jahre vor der späteren Entdeckung der Dissociationsgesetze durch H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE von jenem Forscher klar erkannt worden. Bei Unters. der Zers. von Karbonaten durch SS. war AIMÉ zu der Schluſsfolgerung gelangt, daſs die Rk. stattfindet, bis die Kohlens. einen bestimmten Druck erreicht hat, welcher von der Natur des Carbonats und der S., aber nicht von den Mengen abhängt. Über den Einfluſs der Temperatur hat der Vf. keine bestimmten Aussagen gemacht, doch hat es den Anschein, daſs er denselben ebenfalls erkannt hatte.

Die Abhandlung enthält nähere Angaben über die wissenschaftlichen Leistungen AIMÉ's, sowie einen Überblick über die Ansichten von LAPLACE, LAVOISIER und DALTON bezüglich der Abhängigkeit der Aggregatzustände vom Drucke und Temperatur. Dem späteren Entdecker der Dissociationsgesetze SAINTE-CLAIRE DEVILLE ist die Arbeit AIMÉ's nicht bekannt gewesen, ebensowenig DEBRAY, welcher die experimentellen Belege dafür gebracht hat. (The Journ. of Physical Chem. **3**. 364—78. 11/9.) BÖTTGER.

Oskar H. Weber, *Über die Änderungen der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbindungen einiger Metalle.* Die Unters. bezweckt eine Vervollständigung des von CZEPINSKI (Z. anorg. Ch. **19**. 208; C. **99**. I. 465) in Angriff genommenen Problems der Prüfung der Anwendbarkeit der von HELMHOLTZ aufgestellten Beziehung zwischen freier, Gesamt- und gebundener Energie an geschmolzenen Halogenverbindungen. Die Arbeit erstreckt sich im besonderen auf die Erweiterung des Temperaturgebietes (1000—1100°), auf die Unters. der Änderung der freien Energie beim Siedepunkt des Elektrolyts und auf die Prüfung der Konstanz der Wärmetönung und damit der Anwendbarkeit der Regel von JOULE und WOESTYN auf geschmolzene Salze, nach welcher die Molekularwärme gleich der Summe der Atomwärmen ist.

Die Anordnung war so getroffen, daſs Anoden- und Kathodenraum scharf getrennt waren, und daſs die Kathode in einer Röhre mit abgeschiedenem Metall, die

Anode mit Gas in Berührung war. Die Gefäfse sind aus Porzellan, die Elektroden bestehen aus Kohle (die Anode war meist stark verändert). Zur Temperaturbestimmung diente ein Thermoelement, welches mit einem Porzellanrohre, von 1 mm Stärke umkleidet war. Eine durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Materials bedingte Hysteresis der Temperatur der Lötstellen gegen diejenige des geschm. Salzes wurde nicht näher bestimmt, vielmehr als Mafs der gleichen Erscheinung in den verengten Röhren, welche die Elektroden enthielten und in die Schmelze tauchten, betrachtet. Zur Verkleinerung des dadurch bedingten Fehlers sind die Beobachtungen bei sinkender Temperatur gemacht. Die Anheizung geschah in der von Czepinski geübten Weise. Als Mefsinstrument der Polarisation diente ein für sehr schwache Ströme aperiodisches d'Arsonval-Galvanometer.

Die Ausführung der Verss. war so, dafs bei Beginn des Siedens oder wenig unter der entsprechenden Temperatur mit der Elektrolyse begonnen und bis 20 Ampèreminuten fortgesetzt wurde. Dann wurden beide Pole zugleich ausgeschaltet und die Polarisation gemessen. Diese beiden Operationen wechselten regelmäfsig. Bei sinkender Temperatur wächst die Dauer des konstanten Ausschlags am Galvanometer; durch Einleiten eines Chlorstromes an der Anode gelingt es jedoch, auch bei Temperaturen über 800 bis 850° einen mehrere Sekunden dauernden Ausschlag zu erzielen. Hierbei ist zu beachten, dafs ein kräftiger Gasstrom einen von der heifseren zur kälteren Stelle gerichteten Thermostrom von 4—13 Millivolt verursachen kann.

Bleichlorid. Die aus den elektrochemischen und thermochemischen Daten berechneten Werte der Änderung der Gesamtenergie zeigen eine gute Übereinstimmung: 77,41—78,19, resp. 78,155. Der Verlauf der Temperatur-Polarisations-Kurve ist so, dafs die Polarisation von niederen zu höheren Temperaturen abnimmt, um in der Nähe des Kp., 956°, vom $PbCl_2$ eine schnelle Abnahme zu erfahren, ohne jedoch auf Null zu sinken. Die Anordnung, besonders die Trennung des Anoden- u. Kathodenraumes ist für den Verlauf dieser Kurve mafsgebend. Diese Erscheinungen werden auf Depolarisationsphänomene an der Chlorelektrode zurückgeführt. Die von Czepinski um 650° gefundenen Unregelmäfsigkeiten hat der Vf. nicht bestätigen können. Den F. für $PbCl_2$ hat Vf. gefunden zu 506°. Die aus dem Unterschied der Wärmetönungen oberhalb u. unterhalb des F. von $PbCl_2$ gefundene Schmelzwärme beträgt 5,607 Cal. Für die Spannungen der Kette $PbPbCl_2Cl_2$ gilt die Beziehung: E_t = 1,2818—0,000584(t—506). — Die Verss. mit der entsprechenden Kombination mit Bleibromid zeigen aus verschiedenen Gründen keine so gute Übereinstimmung der thermochemisch und elektrisch bestimmten Wärmetönungen. In der Nähe des Kp. von $PbBr_2$ 918—920°, tritt Zers. ein. F. = 490°, Schmelzwärme ist 5,1 Cal. E_t = 1,0571—0,000500(t—490).

Die Verss. mit Chlor- und Bromsilber sind reicher an Ungenauigkeiten, da bei den hohen Temperaturen das Porzellan angegriffen wird. Die Kpp. liegen oberhalb 1200, resp. 1300°, da bis zu diesen Temperaturen die Kurven geradlinig verlaufen. Die Schmelzwärme von AgCl ist etwa = 4,4 Cal. Trotz der geringen Übereinstimmung parallel gehender Verss. sind die berechneten Wärmetönungen ziemlich gleich, weil bei durch Depolarisation verkleinerten Werten der freien Energie der Betrag der gebundenen Energie $T\frac{dE}{dT}$ entsprechend gröfser ist. Die richtigeren Werte sind die aus hohen Werten der freien und kleineren der gebundenen Energie berechneten.

Chlorkadmium. Die Anordnung mit diesem Salze ist ein Repräsentant des Typus: Metalldampf-Chlorid-Chlor. Trotz der Schwierigkeit der Beobachtung stimmen die Werte auf 2—3 (4 %) Centivolt überein. Die Verss. bestätigen die Voraussetzungen, dafs bei der Temperatur des Siedens des Elektrodenmaterials keine

plötzliche Änderung der freien und der Gesamtenergie, dagegen eine solche der gebundenen Energie eintritt. Im Gebiete bis 690° ist ein geradliniger Verlauf der Polarisationskurven zu erkennen, von 690—780° treten bei einigen Verss. abwechselnde Schwankungen auf, welche mit Unregelmäßsigkeiten beim Sieden zusammenhängen. Zur Deutung der Erscheinungen bei höheren Temperaturen wird die Dissociation des Cd-Dampfes und eine damit in Zusammenhang stehende Änderung der Lösungstension desselben herangezogen. Jedenfalls ergiebt sich bis 780° Gültigkeit des Satzes der Wärmesummen. Für $CdCl_2$ ergeben sich: F. 566—570°, Kp. 964°. Schmelzwärme etwa 10,5 Cal. Kp. des Cd. ist 770—780°, Verdampfungswärme etwa 26 Cal. E. von $Cd|CdCl_2|Cl_2$ bei t^0 = 1,3680—0,000580(t—590). Beim Bromkadmium machen sich infolge der gröfseren Löslichkeit von Br in $CdBr_2$ Depolarisationserscheinungen in störender Weise geltend, ebenso findet eine teilweise Zers. nach dem Schema $CdBr_2 + O = CdO + Br_2$ statt. Über den Verlauf der Depolarisationskurve gilt ähnliches wie beim Chlorid. $CdBr_2$: F. etwa 580°, Kp. 863°, Schmelzwärme 5—5,2 Cal. Et^0 = 1,1319—0,000486 (t—610).

Bei den Kombinationen nach dem Danielltypus wurde in das Elektrodenrohr das Metall gebracht, geschm., mit Salz beschickt und in die mehrfach aus einem äquimolekularen Gemenge von KCl und NaCl bestehende Schmelze getaucht. Die untersuchten Typen sind: $Pb|PbCl_2|PbBr_2|Pb$; $Pb|PbCl_2|KCl, NaCl|AgCl|Ag$; $Pb|PbBr_2|K_2Cl, NaCl|AgBr|Ag$; $Pb|PbCl_2|KCl, NaCl|AgBr|Ag$ in dem Temperaturgebiet von 500—1000°.

Die Richtung des Stromes beim Typus 1. läfst die Annahme zu, dafs Salze verschieden stark dissociiert sind, und dafs diese Verschiedenheit mit steigender Temperatur zunimmt. In gewissen Fällen machen sich Thermoströme in störender Weise geltend. Am sichersten sind wohl die Beobachtungen bei den Typen 2 u. 3.

Die Verss. bestätigen die Anwendbarkeit der HELMHOLTZ'schen Formel, die gleichmäfsige Änderung der freien und der gebundenen Energie mit der Temperatur und die Konstanz der Änderung der Gesamtenergie. (Z. anorg. Ch. **21**. 305—360. 19/9. [15/7.] Zürich. Elektrochem. Lab. des eidgen. Polytechnikums.) BÖTTGER.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte im System: Wasser, Phenol und Anilin.* Die Verhältnisse bei diesem System ergänzen in gewisser Hinsicht die bei dem System: W.-A.-Bernsteinsäurenitril (Z. physik. Ch. **27**. 95; C. **98**. II. 849) beobachteten Erscheinungen, insofern dieses Beispiel einen Fall repräsentiert, in welchem die Binodalkurve (welche die Grenze zwischen den homogenen u. heterogenen Flüssigkeitsmischungen darstellt) zwar eine andere Gestalt hat, jedoch zu derjenigen in dem anderen Beispiele in der Beziehung steht, dafs letztere bei niedrigen Temperaturen die Gestalt derjenigen des Systems: W.-Phenol-Anilin annehmen kann. — Die experimentellen Ergebnisse über die Gleichgewichte in Abhängigkeit von der Temperatur werden für die binären Systeme: Phenol-Anilin, Phenol-W. u. Anilin-W., sowie über die Mischbarkeitsverhältnisse von Kombinationen aus Anilin + Phenol u. W., sowie Phenol + W. und Anilin an graphischen Darst. in der Ebene, resp. u. im Raume erörtert. Des weiteren diskutiert der Vf. die Abhängigkeit der Gestalt der Binodalkurve von der Temperatur.

Die gewonnenen Beobachtungen werden ferner verwertet zur Darst. der Abhängigkeit der Maximal- oder kritischen Temperaturen (das sind diejenigen höchsten Temperaturen, bei welchen man durch Zufügen von z. B. W. zu einem bestimmten Gemenge von Phenol und Anilin eben noch zwei flüssige Schichten erhalten kann) von der Zus. des Gemisches, und zur Darst. der Beziehung zwischen dem Gehalt des Systems bei der kritischen Temperatur am dritten Bestandteil u. der Zus. des binären Gemenges. Während die kritischen Temperaturen von 68—167° mit wachsendem Anilingehalt steigen, nimmt der Wassergehalt erst zu, dann ab. — Die kritische

Mischungstemperatur von W. und Anilin wird durch Phenol erniedrigt, dagegen diejenige von Phenol u. W. durch Zusatz von Anilin u. NaCl erhöht. Für das früher behandelte System: W.-A.-Bernsteinsäurenitril sind diese Verhältnisse auch auseinandergesetzt. In einer späteren Abhandlung wird der Vf. auf die theoretische Betrachtung der Maximaltemperaturkurve und auf die in dieser Arbeit nicht näher erörterte Kurve der kritischen Legg. oder die Faltenpunktskurve zurückkommen. (Z. physik. Ch. **29**. 577—602. 19/9. [Juni]. Leiden. Anorg.-chem. Lab.) BÖTTGER.

Hans Euler, *Dissociationsgleichgewicht starker Elektrolyte.* Der Vf. beabsichtigt, zur Entscheidung der Frage über die Einflüsse beizutragen, welche sich bei starken Elektrolyten über das Massenwirkungsgesetz superponieren und somit dessen Anwendung in der Gestalt des OSTWALD'schen Verdünnungsgesetzes unmöglich machen. Der Vf. bespricht die umfangreiche Litteratur, welche die Gültigkeit des Gesetzes $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ betrifft. — Gegen die von JAHN (Z. physik. Ch. **27**. 155; C. **98**. II. 1159) erwähnte Möglichkeit der Beeinflussung der Ionenbeweglichkeit durch elektrostatische Ladung hebt der Vf. hervor, daſs eine solche wegen der jedenfalls erheblichen, auf die Ionen wirkenden Druckkräfte bei mäſsigen Verdünnungen nicht in Betracht komme. Zur Prüfung der Frage, ob die Abweichungen vom OSTWALD'schen Verdünnungsgesetz auf eine die Konstitution des Lösungsmittels verändernde Wirkung der Ionen zurückzuführen ist, hat der Vf. die Leitfähigkeit von KCl bei 0° und 18°, von $AgNO_3$ bei 18° und 70,5° bestimmt, da nach den früher (Z. physik. Ch. **28**. 619; C. **99**. I. 1150) gegebenen Darlegungen mit Erhöhung der Temperatur eine Annäherung an jenes Gesetz zu erwarten ist. Die aus den Verss. berechneten Exponenten der STORCH'schen Formel nehmen bei den erwähnten Salzen mit steigender Temperatur etwas ab, daher kann der Grund für die Abweichungen nicht in einer Änderung der Polymerisation des Lösungsmittels gesucht werden. Der Vf. glaubt daher, daſs der Grund vielmehr in einer Änderung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels besteht. (Z. physik. Ch. **29**. 603—12. 19/9. [Juni] Stockholms Högskola. Physikalisches Inst.) BÖTTGER.

Anorganische Chemie.

T. C. Whitlock u. C. E. Barfield, *Entwässerung der Natriumphosphatkrystalle.* Die Natriumphosphatkrystalle enthalten 60,343°/₀ Krystallwasser. Vf. bestimmen, bei welcher Temperatur dieses, sowie das Konstitutionsw. abgegeben wird. Da die Krystalle beim direkten Erhitzen auf über 100° schmelzen und dann das W. sehr langsam abgeben, wird erst 5—10 Minuten gelinde, dann 15 Minuten auf 96° und dann auf die Versuchstemperatur erhitzt. Das Krystallw. entweicht unter 200° vollkommen, und zwar bei 150° in 3, über 170° in 1 Stunde. Das Konstitutionsw. beginnt bei 230° zu entweichen und geht bei 300° in 1 Stunde vollkommen fort. (Amer. Chem. J. **22**. 214—16. Sept. [Juni 1897.] Univ. Virginia.) POSNER.

S. Avery u. Benton Dales, *Der Kohlenstoffgehalt des elektrolytisch ausgeschiedenen Eisens. Bemerkungen zu einem Aufsatz der Herren Hans Verwer u. Friedrich Groll.* In der Polemik, ob das aus Ammoniumdoppeloxatlsg. elektrolytisch abgeschiedene Fe kohlenstoffhaltig sei (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 64; C. **99**. I. 503) oder nicht (WERNER, GROLL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 806; C. **99**. I. 1042), beharren die Vff. bei ihrer früheren Meinung; sie weisen ferner auf Folgendes hin: Die Rhodanrk., welche VERWER und GROLL zum Nachweis benutzten, daſs in der elektrolysierten Lsg. kein Fe mehr vorhanden sei, versagt in verd. Legg. bei Ggw. der Oxals. (und gewisser anderer SS,; vergl. CLAUS, LIEBIG's Ann. **99**. 53), selbst

wenn man stark mit Salzs. übersättigt, häufig; hier kommt auch in Betracht, dafs nach CLASSEN die Reduktion des Oxydsalzes zum Metall über das Oxydulsalz vor sich geht, also gegen das Ende des Prozesses vorwiegend letzteres in der Lsg. vorhanden ist. — Ferner ist die Höhe der Spannung des zur Reduktion verwendeten Stromes von Einflufs; je niedriger die Spannung ist, desto geringer ist der Gehalt des gefällten Fe an Kohlenstoff, desto gröfser aber auch die in Lsg. gebliebene Eisenmenge; dem entspricht, dafs VERWER und GROLL bei ihren Analysen bis zu 1,8 % der Gesamtmenge zu wenig Fe gefunden haben. — Dem Einwand, dafs es a priori nicht wahrscheinlich sei, dafs der elektrische Strom aus einer S. von der Zus. der Oxals. Kohlenstoff abscheiden würde, begegnen die Vf. durch den Hinweis auf BALLIANO und ALESSI (Gaz. chim. ital. **1882**. 190; Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2236), welche gezeigt haben, dafs Oxals. bei der elektrolytischen Reduktion *Glykolsäure*, $HO \cdot CH_2 \cdot COOH$, liefert; wie sich die Vff. überzeugt haben, entstehen auf diesem Wege in der That aus Oxalsäure unter gewissen Bedingungen beträchtliche Mengen Glykolsäure [identifiziert durch Analyse des Salzes $(C_2H_3O_3)_2Ca + 3H_2O$]. Ferner gab die elektrolytische Reduktion einer mit Ammoniumglykolat versetzten Eisenoxydulammoniumsulfatlösung einen beinahe schwarzen Nd., und als derselbe mit verd. Schwefels. behandelt wurde, trat ein starker Geruch nach KW-stoffen auf, während viele Kohlenstoffpartikelchen ungelöst blieben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2233—38. 25/9. [4/8.] Chem. Lab. Univ. of Nebraska.) STELZNER.

Alfred Werner, *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.* XIX. Mitteilung. Über Platinoxalatoverbindungen. Experimentell bearbeitet von **E. Grebe**. Die Unters. bezweckt die Prüfung der Frage, ob bei den platooxalsauren Salzen Stereoisomerie beobachtbar ist, und das Studium der Additionsprodukte der Plato- und Platiniverbb. Es hat sich hierbei ergeben, dafs die Platooxalate hellgelb gefärbt sind, dafs es vom Na- u. Ca-Salz zwei Modifikationen giebt, eine gelbe und eine rote, welche viel beständiger als jene ist und freiwillig daraus entsteht, während die weniger ll. rote Form nur durch Lösen und Abkühlen der Lsg. die instabile gelbe giebt. Während sich beim Ca-Salz diese Verhältnisse durch eine Verschiedenheit des Wassergehaltes deuten lassen, liegt diese Möglichkeit beim Na-Salz nicht vor, und es besteht die Möglichkeit der Stereoisomerie. — Die aus den erwähnten Salzen durch Addition von Cl entstehenden Verbindungen vom Typus $Pt{<}^{Cl_2}_{(C_2O_4)_2R_2} + xH_2O$ sind hellgelbgrün gefärbt, unbeständig u. geben wohl durch Reduktion kupferfarbene Zwischenprodd. Über die letzteren steht fest, dafs dieselben durch geringe Mengen von Oxydationsmitteln, z. B. von rauchender Salpeters., $NaNO_2$, Cl-Gas ein kupferglänzendes Salz geben. Die durch verschiedene Oxydationsmittel erhaltenen Prodd. l. sich in orangegelb gefärbten Lsgg., welche aber beim Abkühlen verschiedenen Farbenwechsel zeigen, so dafs es sich jedenfalls um verschiedene Prodd. handelt.

Die Einw. von Cl mufs unter Abspaltung von Halogenchlorid erfolgen, da das Prod. frei von Cl ist und weniger als 2 K auf 1 Pt enthält. Das K-Salz hat z. B. die Zus. $Pt_5(C_2O_4)_{10}K_8 + 12{,}5H_2O$ und steht in naher Beziehung zu dem SÖDERBAUM'schen sauren Salz, $Pt_4(C_2O_4)_8K_5H$, welches durch Sättigen der dem K-Salz der empirischen Formel $Pt(C_2O_4)_2 + 4Pt(C_2O_4)_2K_2 + 12{,}5H_2O$ entsprechenden S. entsteht.

I. Reduktionsprodukte der kupferfarbenen Salze. *Platooxalsaures Na*, $Pt(C_2O_4)_2 \cdot Na_2 + 4H_2O$, durch tropfenweise Zugabe von NaOH zur h. Aufschlämmung des durch Einw. von Oxals. auf Platinoxydnatron entstehenden Na-Salzes, bis die Lsg. gelb geworden ist. Prismatische, citronengelbe Krystalle scheiden sich aus der Lsg. ab, bei raschem Abkühlen ein hochroter Krystallbrei. *Platooxalsaures Ca*, gelbe Modifikation, $Pt(C_2O_4)_2Ca + 8H_2O$, durch Wechselwirkung des Na-Salzes mit

$CaCl_2$, orangegelbe. prismatische Krystalle, welche, mit wenig W. erhitzt, die dunkelrote Modifikation, $Pt(C_2O_4)_2Ca + 4H_2O$, geben. Beim Erhitzen verpufft das Salz.

II. Dichloroplatinoxalsaure Salze. *Dichlorplatinoxalsaures Na*, $Pt(Cl_2)\cdot(C_2O_4)_2Na_2$, aus Platosalz durch Einleiten von Cl in die heiße Aufschlämmung, bis die braune Farbe in gelb übergegangen ist. Große, hellgelbe, in W. ll., an der Luft unbeständige Krystalle. *Dichloroplatinoxalsaures K*, $Cl_2Pt(C_2O_4)_2K_2 + H_2O$, verhält sich wie jenes. Das *Ca-Salz*, $Cl_2Pt(C_2O_4)_2Ca + 6H_2O$, entsteht sowohl aus der gelben, wie aus der roten Platoverb. und bildet dunkelgelbe Krystalle, welche beständiger als die Alkalisalze sind.

III. Platinplatooxalsaure Salze. *Na-Salz*, $Pt_5(C_2O_4)_{10}Na_8 + 20H_2O$, aus Platosalz durch Einleiten einiger Blasen Cl in die heiße Lsg. Kleine, prismatische Krystalle, im durchfallenden Lichte hellbraun, mit kupferbronzenem Schimmer im auffallenden Lichte. Es ist beständig an der Luft, verpufft beim Erhitzen. *K-Salz*, $Pt_5(C_2O_4)_{10}\cdot K_8 + 12H_2O$, ist etwas heller wie jenes gefärbt. Das *Ca-Salz* aus der roten Modifikation stellt dunkelbraunrote Kryställchen mit schwachem Bronzeschimmer, das aus der gelben Form gewonnene, gelbbraune Kryställchen vor. (Z. anorg. Ch. **21**. 377—88. 19/9. [Juni.] Zürich. Univ.-Lab.) Böttger.

J. C. Long, *Löslichkeit von Bleisulfat in Ammoniumacetat.* Reines gefälltes Bleisulfat braucht zur Lsg. etwa 10 Teile einer Ammoniumacetatlsg., welche 56 g in 100 ccm enthält. Bei 100° genügen 10 Teile einer Lsg., welche 35 Vol.-% enthält. Löslichkeitsbestimmungen mit einem Überschufs von Bleisulfat ergaben in Grammen Bleisulfat:

Ammonium-acetat in 100 ccm	5 g Lsg. enthalten			1 g Acetat hat gelöst
	heifs	erkaltet	24 Stdn. erkaltet	
28	0,356	—	—	3,47
30	0,418	—	0,226	3,12
32	0,494	0,451	0,242	2.73
35	0,513	0,452	—	2,89
37	0,529	—	0,238	2,90
40	0,539	—	0,263	3,27
45	0,555	0,488	—	3 34

Zur Lösung wendet man daher vorteilhaft für je 1 g Bleisulfat 10 ccm einer 33%igen Acetatlsg. an. Zur Wiederbestimmung des Sulfats in der Lsg. ist es vorteilhaft, vor dem Verdampfen etwa 0,5 g Schwefels. zuzusetzen. (Amer. Chem. J. **22**. 217—18. Sept. [Juni 1898.] Univ. Virginia.) Posner.

L. Pesci, *Zur Kenntnis der Stickstoffquecksilberverbindungen.* Der Vf. richtet sich gegen die in der Abhandlung von Hofmann und Marburg (Liebig's Ann. **305**. 195; C. **99**. I. 975) über die Konstitution des schmelzbaren und unschmelzbaren Merkuriammoniumpräzipitats angeführten Argumente. Den Beweis, dafs der Gesamtstickstoff durch Erh. mit 20% KOH ausgetrieben wird, hält der Vf. nicht für gültig, da Verss. ergeben haben, dafs eine ausgesprochene Abhängigkeit dieser Rk. von der Konz. des KOH besteht. Durch Einw. von KOH (20%) bei Zimmertemperatur, sowie beim Dest. mit Na_2CO_3 gehen solche Mengen Ammoniak über, welche den Zusammensetzungen entsprechen, welche vom Verfasser vertreten werden: Einhalb für das unschmelzbare Salz, $Hg_2NCl\cdot NH_4Cl$, und drei Viertel für das schmelzbare Salz, $Hg_2NCl\cdot 3NH_4Cl$. Ebensowenig erkennt Verfasser die von Hofmann u. Marburg beobachtete Thatsache, dafs das Salz durch geeignete Behand-

lung mit h. W. in das Merkurammoniumchlorid und NH_4Cl zerlegt wird, als beweiskräftiges Argument an, wie auch nicht die angeführte Beobachtung, daſs durch $AgNO_3$ alles Cl gefällt wird, da auch Hg_2NCl mit $AgNO_3$ reagiert.

Den Beweis für die Konstitution der Verb. $NHg_2Cl \cdot 3NH_4Cl$, resp. nach HOFMANN und MARBURG $Hg(NH_3)_2Cl_2$ durch die C. **99**. I. 976 erwähnte Rk. mit Diazobenzolsulfosäure hält der Vf. auf Grund der Ergebnisse, daſs entsprechende Mischungen der Salze dieselbe Verb. geben, nicht für stichhaltig. — Die Löslichkeit in verd. SS. ist auf die Mitwirkung von Ammonsalzen zurückzuführen.

II. Die früheren Ansichten über die Konstitution der MILLON'schen Base und der entsprechenden Salze hält der Vf. aufrecht, und die von HOFMANN und MARBURG aus den Analysenergebnissen gezogenen Schlüsse wohl infolge Verwendung nicht ganz reiner Verbb. nicht für bindend.

III. Die Rk. zwischen Quecksilberoxyd und Ammonsalzen verläuft nach dem Vf. in zwei Phasen, z. B. giebt HgO beim Erhitzen mit $NH_4Br: 2HgO + NH_4Br = Hg_2NBr + 2H_2O$, und dieses reagiert mit NH_4Br unter geeigneten Bedingungen nach dem Schema: $Hg_2NBr + 3NH_4Br = 2HgBr_2 + 4NH_3$. Die der letzteren analoge Umsetzung mit dem unschmelzbaren Präzipitat beweist nichts gegen die von PESCI befürwortete RAMMELSBERG'sche Formel. (Z. anorg. Ch. **21**. 361—76. 19/9. [19/7.] Parma. Pharmaz.-chem. Lab. der Universität.) BÖTTGER.

Organische Chemie.

P. Pierron, *Elektrolytische Reduktion von nitrierten Fettderivaten.* Zur Ausführung dieser Reduktion wird der Nitrokörper in 10—15%iger alkoh. H_2SO_4 gel. und mittels einer Nickelkathode elektrolysiert. Die Anode, ein Platincylinder, ist von einem porösen Gefäſs, welches 15—20%ige H_2SO_4 enthält, umgeben. Die Stromdichten sind 0,4—0,75 A. pro Quadratzentimeter. Überschreitet man bei der Operation eine Temperatur von 15—20° nicht, so erhält man das dem Ausgangskörper entsprechende β-Alkylhydroxylamin. Bei höherer Temperatur (70—75°) wird das Hydroxylamin zum Amin reduziert. — Bei Anwendung von konz. HCl oder von H_2SO_4, welche 10% H_2O enthält, ist die Reduktion komplizierter. In der ersten Phase der Reduktion entsteht ein Oxim, welches sich dann in gewöhnliches Hydroxylamin und ein Keton oder Aldehyd spaltet.

Nitromethan giebt bei dieser elektrolytischen Reduktion *β-Methylhydroxylamin*, $CH_3 \cdot NH \cdot OH$, u. *Methylamin*, $CH_3 \cdot NH_2$. Ersteres wurde durch Einw. von p-Nitrobenzaldehyd in die von GOLDSCHMIDT und KJELLIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2550; C. **91**. II. 807) beschriebene Verb., F. 202°, übergeführt. — *Nitroäthan* giebt *β-Äthylhydroxylamin*, $C_2H_5 \cdot NH \cdot OH$, und *Äthylamin*. — *n.-Nitropropan* wird bei der Elektrolyse in *β-Propylhydroxylamin*, $C_3H_7 \cdot NH \cdot OH$, verwandelt, welches bei Einw. von p-Nitrobenzaldehyd ein Oxim vom F. 77°, wl. in Bzl., Ä., l. in Lg. und Chlf., liefert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 780—85. 5/9. Lyon. Univ.-Lab.) HESSE.

H. Copaux, *Über die Nichtexistenz des vermeintlichen Monoäthylborats.* Zur Darst. des sogen. Monoäthylborats werden 1 Tl. B_2O_3 und 3 Tle. absol. A. im Autoklaven 3 Stdn. lang auf 125° erhitzt und nach den Angaben von SCHIFF (LIEBIG's Ann. Supplementband **5**. 153) das Reaktionsprodukt aufgearbeitet. Der als nicht flüchtiger Rückstand gewonnene sirupöse Körper wird bei Einw. von absol. A. in Triäthylborat verwandelt, zers. bei 180° unter B. von Triäthylborat und eines immer zähflüssiger werdenden Rückstandes. Die Analyse desselben giebt auf $BO_2C_2H_5$ stimmende Werte. Ein Körper von dieser Formel müſste aber leichter flüchtig sein, auch wurden bei der kryoskopischen Unters. dagegen sprechende Resultate erhalten.

Vf. nimmt an, daſs das vermeintliche Monoäthylborat ein Gemenge polymolekularer Verbb. ist. Jedenfalls ist es kein einfacher Ester der Borsäure. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 776—78. 5/9.) HESSE.

Ferdinand Henrich, *Über den Glutakonsäureester. I.* Aus früheren Studien des Vf.'s (Monatshefte f. Chemie **18**. 155; C. **97**. I. 1093) ergab sich die Notwendigkeit der Annahme, daſs die Äthylengruppe —HC : CH— eine negative Natur besitzt. Zur Prüfung der Frage, ob in der Atomgruppierung —CH : CH·CH_2·CO— die Methylengruppe in ähnlicher Weise substituierbar ist, wie in der Gruppe —CO·CH_2·CO—, hat Vf. den Glutakonsäureester, $C_2H_5OOC·CH : CH·CH_2·CO_2C_2H_5$, in eingehender Weise studiert. Die Unterss. ergaben das Resultat, daſs dieser Ester bei der Methylierung, Einw. von salpetriger S. u. bei der Einw. von Diazobenzolchlorid sich wie Malonester und Acetessigester verhält. Bei Einw. von metallischem Na entsteht ein gelbes, unbeständiges Na-Salz. Mit Kupferacetat allein und mit NH_3 giebt der Glutakonsäureester kein Cu-Salz. Der Ester steht also dem Malonester näher, als dem Acetessigester. Dasselbe zeigt die sehr stürmisch verlaufende Methylierung, woraus man schlieſsen kann, daſs die Gruppe —CO·CH_2 stärker negativ wirkt, als die Gruppe —CH : CH·$CO_2C_2H_5$. Daſs die Methylengruppe des Glutakonsäureesters bei der Methylierung wirklich methyliert wird, zeigen die Ergebnisse der Oxydation der Dimethylglutakons., bei welcher der Gleichung:
$COOH·C(CH_3)_2·CH : CH·CO_2H + O_3 = 2CO_2 + H_2O + CO_2H·C(CH_3)_2·CO_2H$
entsprechend, Dimethylmalons. erhalten wurde.

Der Isonitrosoglutakonsäureester wird wie der Isonitrosomalonsäureester erhalten, Diazobenzolchlorid u. Natriumglutakonsäureester ergeben ein Reaktionsprod., welches beim Verseifen Phenylazoglutakonsäure liefert. — Bei Einw. von Diäthylamin auf Glutakonsäureester und Acetaldehyd wurden Erscheinungen beobachtet, welche auf eine Kondensation deuten. — Alle diese Rkk. sind zweifellos dahin zu deuten, daſs das Methylen in der Atomgruppierung —CO·CH : CH·CH_2·CO— substituierbar ist.

Experimenteller Teil. Die nach den Angaben von CONRAD, GUTHZEIT, DRESSEL und BOLAM (LIEBIG's Ann. **222**. 251; C. **84**. 308; Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1413; C. **89**. II. 368) dargestellte *Glutakonsäure*, $C_5H_6O_4$, zeigte einen F. 137°, und der daraus gewonnene *Glutakonsäurediäthylester*, $C_9H_{14}O_4 = CO_2C_2H_5·CH : CH·CH_2·CO_2C_2H_5$, hatte Kp_{26-27}. 143—145°, Kp_{716}. 236—237°, Kp_{733}. 239—240°, D^{20}_4. 1,0499, n_D = 1,44747, farblose, angenehm esterartig, aber auch scharf kratzend riechende Fl., swl. in W. Bei Einw. von w. NaOH findet leicht Verseifung statt, gegen $KMnO_4$ ist der Ester sehr unbeständig. — Na-Salz, $CO_2C_2H_5·CH : CH·CHNa·CO_2C_2H_5$, bei Einw. einer alkoh. Na-Äthylatlsg. u. sofortigem Zusatz von viel absol. Ä. entstehend, gelber Nd., bildet bei Einw. von SS. den Ester zurück.

Die Methylierung des Glutakonsäureesters. Die Monomethylglutakons. wurde bisher nicht rein erhalten, es entstand ein Gemenge der Mono- u. Dimethyls., welches zwischen 118—130° schmolz. — *Dimethylglutakonsäure* entsteht nach den Gleichungen:

$$1.\ CO_2C_2H_5·CH : CH·CHNa·CO_2C_2H_5 + CH_3J = NaJ + CO_2C_2H_5·CH : CH·CH(CH_3)·CO_2C_2H_5,$$
$$2.\ CO_2C_2H_5·CH : CH·C(CH_3)Na·CO_2C_2H_5 + CH_3J = NaJ + CO_2C_2H_5·CH : CH·C(CH_3)_2CO_2C_2H_5,$$

wenn 3,7 g Glutakonsäureester in 5 ccm absol. A. gelöst, mit 0,46 g Na (in 5 ccm absol. A. gelöst) und mit 3,4 g CH_3J versetzt werden, 1/2 Stde. am Rückfluſskühler gekocht, dann der Ester abgeschieden und mit alkoh. KOH verseift wird. Neben einem in Toluol unl. Nebenprod., F. 171—172°, wurde die Dimethylglutakons. aus W. in weiſsen Krystallen erhalten, welche bei 123° bereits beginnen zu schm. und

erst bei 132—133° ganz klar geschm. sind, ll. in k. Ä., A., Eg., wl. in k. Bzl., Toluol, Chlf., PAe. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Dimethylmalonsäure.

Der bei Einw. von salpetriger S. auf das Na-Salz des Glutakonsäureesters entstehende *Isonitrosoglutakonsäureester*, $CO_2C_2H_5 \cdot CH : CH \cdot C(NOH) \cdot CO_2C_2H_5$, krystallisiert aus Lg. in weifsen Nadeln, F. 81—83°, sll. in k. Bzl., Chlf. und Aceton, swl. in k. Lg., l. in h. Lg., reagiert stark sauer, zers. Sodalsg. unter Entw. von CO_2. — Bei Einw. von Diazobenzolchlorid auf Glutakonsäureester und Verseifen des Reaktionsprod. wird *Phenylazoglutakonsäure*, $COOH \cdot CH : CH \cdot CH(N : N \cdot C_6H_5) \cdot COOH$ oder $COOH \cdot CH : CH \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, gelbe Nädelchen (aus Eg.), F. 162,5° (unter Zers.), l. in k. Chlf.-Bzl., unl. in PAe., zwl. in Ä., ll. in h. A., erhalten. — Beim Esterifizieren der Säure entsteht der *Phenylazoglutakonsäureester*, $COOH \cdot C_3H_3N_2 \cdot CO_2C_2H_5$, F. 153°, l. in k. Sodalsg., ll. in k. A., wl. in Lg. u. Bzl., l. in Eg. (Monatshefte f. Chemie **20**. 539—69. Juni.) HESSE.

H. v. Pechmann, *Über ein Kondensationsprodukt der Glutakonsäure*. Bei einem Vers., den Ester der Oxymethylenglutakons., $HOOC \cdot CH : CH \cdot C(: CH \cdot OH) \cdot COOH$, deren δ-Lakton die Cumalins. ist, direkt durch Kondensation von Glutakonsäureester mit Ameisenester darzustellen, beteiligte sich letzterer nicht an der Rk.; es entstand lediglich ein *dimolekularer Glutakonsäurediäthylester* als zähfl. Öl vom Kp_{22}. 224°, aus welchem durch Verseifung die zugehörige *dimolekulare Glutakonsäure*, $C_{10}H_{12}O_8$, hervorging, Prismen, die unter Zers. bei 207° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2301. 25/9. [11/8.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

Fr. Bullnheimer und **E. Seitz**, *Über Kupferoxydalkalitartrate und Fehling'sche Lösung*. Weil 1 Mol. Weins. bei Ggw. von überschüssigem Alkali 1 Mol. Kupferhydroxyd in Lsg. zu halten vermag, nimmt man gewöhnlich an, dafs in der *Fehling'schen Lösung* ein Körper der Zus. $C_4H_2CuNa_2O_6$ enthalten sei; dies kann jedoch nicht zutreffend sein, da die Vff. zwar ein Salz $C_4H_2CuNa_2O_6 + 2H_2O$ — über welches sie demnächst weiteres berichten wollen — erhielten, dieses sich jedoch beim Kochen seiner Lsgg. zers.; in FEHLING's Fl. sind deshalb wahrscheinlich die weiter unten beschriebenen, beständigeren Ditartrate enthalten. — Bei ihren Verss. in dieser Richtung stellten die Vff. eine Reihe von Salzen mit 1 u. 2 Mol. Weins. auf 1 Mol. Cu her, die im Folgenden kurz beschrieben sind, bezüglich deren Bereitungsweise jedoch auf das Original verwiesen werden mufs. — *Kupferoxydalkaliditartrate:* $C_4H_2Cu Na_2O_6 + C_4H_2Na_4O_6 + 13H_2O$. Monokline Krystalle von der Farbe des Kupfervitriols; ll. in W., unl. in A.; beim Aufbewahren wird das Salz feucht u. färbt sich grünlich; über KOH, sowie beim vorsichtigen Erhitzen verliert es W., ohne sich tiefer zu zers. — $C_4H_2CuK_2O_6 + C_4H_2K_4O_6 + 8H_2O$. Die Krystalle gleichen denen des Na-Salzes, sind jedoch härter und viel dunkler gefärbt. — $C_8H_4CuNa_4K_2O_{12} + 11H_2O$. Dem Na-Salz ähnlich; giebt bei 100° 6 Mol., bei 130° 9 Mol. W. ab; bei weiterem Erhitzen tritt Zers. ein. — $C_8H_4CuK_3Na_3O_{12} + 11H_2O$. Grofse, nach W. O. RABE monoklin-spenoidale Krystalle. — $C_4H_4Cu(NH_3)_4O_6 + 2H_2O$. Tiefblaue, fettglänzende Schuppen; ll. in W.; giebt beim Erhitzen W. und NH_3 ab. — $C_4H_2 Cu_2O_6(NH_3)_4$. Lazurblaue, u. Mikr. rautenförmige Kryställchen; ll. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2347—52. 25/9. [12/8.] Lab. f. angew. Chem. d. Univ. München.) STELZNER.

Otto Ruff, *Zur Kenntnis der Oxygluconsäure*. Die bei der Oxydation des gluconsauren Ca zur *d*-Arabinose (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1573; **32**. 550; C. **98**. II. 279; **99**. I. 827) abfallenden Kalksalze zeigen stark reduzierende Eigenschaften; es gelang, in ihnen, neben unverändertem glucons. Salz, ameisens., glykols. und oxyglucons. Kalk nachzuweisen. Letzteres Salz konnte jedoch nur in geringer Menge völlig rein isoliert werden; es scheidet sich aus W. in kleinen Kryställchen der Zus.

$(C_6H_9O_7)_2Ca + 3H_2O$ ab, die bei 130° 2 Mol. H_2O abgeben; l. in ca. 600 Tln. W. von 20°. Dieses Salz, wie auch die *Oxygluconsäure*, $HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot COOH$, selbst, wurde schon von BOUTROUX (Ann. Chim. Phys. [6] **21**. 565; C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 1224; C. **99**. I. 250) beschrieben; dagegen ist die von W. TIEMANN (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **40**. 787) bei der Oxydation von glucons. Ca mit Brom in Druckflaschen erhaltene und für Oxyglucons. angesehene S. nicht einheitlicher Natur; das Prod. besteht im wesentlichen aus *Gluconsäure*, welcher kleine Mengen reduzierender Oxyketonss. anhaften. Das TIEMANN'sche K-Salz war gluconsaures Kalium, $C_6H_{11}O_7K$ (wasserhelle Prismen aus W. + A. + Ä., die bei ca. 180° aufschäumen), und das „Osazon" *Gluconsäurephenylhydrazid*, $C_6H_{11}O_6\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Prismen aus Methylalkohol), F. 200°. — Das „*Glucuronsäurephenylhydrazin*" TIEMANN's vom F. 184—185° entsteht nur in geringer Menge und liefs sich nicht von konstanter Zus. erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2269—73. 25/9. [9/8.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Otto Ruff, *Zur Darstellung der einbasischen Säuren der Zuckergruppe.* Der Vf. hat gefunden, dafs bei der Darst. dieser SS. mittels Brom nur wenig mehr, als die theoretische Menge des Halogens erforderlich ist; bei (falls nötig) verlängerter Reaktionsdauer ist die Ausbeute die gleiche wie nach den älteren Verff., welche einen grofsen Überschufs an Brom vorschreiben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2273 bis 2274. 25/9. [9/8.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Guerbet, *Über die direkte Umwandlung der Amide in Amine.* Zur Umwandlung von *Acetamid* in *Äthylamin:*

$$CH_3\cdot CO\cdot NH_2 + 4H = CH_3\cdot CH_2\cdot NH_2 + H_2O$$

werden 15 g trockenes Acetamid in 600 g wasserfreiem Amylalkohol gelöst und mit 60 g Na zum Kp. erhitzt. Der zum Kochen dienende Kolben ist mit Rückflufskühler und dieser mit einem in verd. HCl einmündenden Ableitungsrohr verbunden. Beim Eindampfen der salzsauren Lsg. erhält man ein Gemenge von 9,5 g Salmiak u. 8,2 g Äthylaminchlorhydrat, während theoretisch bei Zersetzung von 2 Mol. Acetamid in NH_3 und Äthylamin 10,3 g Äthylaminchlorhydrat und 6,8 g NH_4Cl entstehen müfsten. Es werden also 80% der theoretischen Ausbeute an Äthylaminchlorhydrat gewonnen. — *Formamid* giebt in gleicher Weise, aber mit geringerer Ausbeute *Methylamin*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 778—80.) HESSE.

John C. Hessler, *Über Alkylmalonitrile und ihre Derivate.* Monoalkylderivate des Malonitrils werden nach HENRY durch Dest. der entsprechenden Cyanacetamide mit Phosphorpentoxyd erhalten. Im folgenden werden einige derselben näher untersucht. Zu ihrer Synthese mufsten zunächst die betreffenden Alkylcyanessigester dargestellt werden. Der schon von HENRY aus Cyanessigester, Natrium und Jodäthyl in alkoh. Lsg. dargestellte rohe *Äthylcyanessigester* besteht zu 30% aus Diäthylprod. In rohem Zustande hat er den Kp. 206—211° (Kp_{50}. 123—124°). Bei 24-stündigem Stehen mit 28%ig. Ammoniak liefert er *Äthylcyanacetamid*, $CN\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ (und Diäthylcyanessigester, der aus der Mutterlauge durch Dest. unter vermindertem Druck gewonnen werden kann). Farblose Prismen, F. 113°, l. in W. und A., fast unl. in Lg. und Ä., Kp_{24}. 180—190°. *Diäthylcyanessigester*, der bei der Behandlung des rohen Esters mit Ammoniak unverändert bleibt, hat den Kp. 215—216°. Farblose Fl. von angenehmem Geruch. Er liefert bei wochenlangem Stehen mit Ammoniak das Amid und beim Erhitzen mit Salzs. im Rohr auf 100° die freie S. Reine *Äthylcyanessigsäure* wird durch Behandeln des rohen Esters in äther. Lsg. mit wss. Natronlauge erhalten, welche den Diäthylester intakt läfst. Die wss. Fl. wird angesäuert und ausgeäthert. Farblose Fl., Kp_{24}. 160—161°. Beim Erhitzen auf 170°

zerfällt sie in Kohlens., Butyronitril und Äthylmalonsäure. Das Silbersalz, C_5H_6·NO_2Ag, ist krystallinisch und liefert mit Jodäthyl bei 50° reinen *Äthylcyanessigester*. Kp. 207—209°, D^{22}. 0,985. Derselbe wird auch erhalten, wenn man bei der Äthylierung des Cyanessigesters dessen Natriumverb. zunächst isoliert und dann bei 100° mit Jodäthyl behandelt.

Behandelt man Cyanessigester in alkoh. Lsg. mit Natrium und Benzylchlorid, so erhält man wenig *Benzylcyanessigester* (Kp_{21}. 176—183°) und hauptsächlich *Dibenzylcyanessigester* (Kp_{21}. 234—236°). Um ersteren darzustellen, mufs man trockenen Natriumcyanessigester bei 65—80° mit Benzylchlorid reagieren lassen. Er bildet ein farbloses Öl vom Kp_{20}. 176°. Der Dibenzylcyanessigester bildet einen dicken, gelben Sirup, der nach einigen Wochen zu grofsen, farblosen Krystallen vom F. 33° erstarrt. Den Natriumcyanessigester kommt nach Ansicht des Vf.'s die Konstitution $CN\cdot CH{=}C{<}^{ONa}_{OC_2H_5}$ zu. Benzylcyanessigester liefert mit Ammoniak *Benzylcyanacetamid*, $CN\cdot CH(C_6H_5\cdot CH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. Farblose Prismen aus A. oder Nadeln aus W., F. 130°, wl. in Lg. und Ä. Bei der Dest. mit Phosphorpentachlorid unter vermindertem Druck entsteht *Benzylmalonitril*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CN)_2$. Weifse Rhomboeder, F. 91°, l. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg. und W. Mit Alkali liefert es in der Kälte Benzylcyanessigs., in der Hitze Benzylmalons. Das Natriumsalz, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CN){=}C{=}NNa$, entsteht in Bzl.-Lsg. mit Natrium. Weifses, amorphes Pulver. Beim Erhitzen unter vermindertem Druck zers. es sich unter B. von Azulins., Hydrozimmtsäurenitril und Blaus. Das Silbersalz, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CN){=}C{=}NAg$, wird dargestellt, indem man die alkoh. Lsg. des Nitrils mit der wss. von 1 Mol. $AgNO_3$ mischt und die berechnete Menge $^1/_2$-normaler Kalilauge zutropfen läfst. Da es sich beim Erhitzen unter B. von Cyansilber zersetzt, kommt ihm wahrscheinlich die obige Konstitution zu.

Äthylmalonitril, $C_2H_5\cdot CH(CN)_2$, wird durch Dest. von Äthylcyanacetamid mit Phosphorpentachlorid unter vermindertem Druck dargestellt. Farbloses Öl, Kp_{746}. 200°; Kp_{30}. 90—91°, wl. in W., ll. in A. und Ä. Ein Natriumsalz konnte nicht erhalten werden. Das Silbersalz, $C_2H_5\cdot C(CN){=}C{=}NAg$, wurde wie bei der Benzylverb. dargestellt, aber unter sorgfältiger Kühlung. Es zersetzt sich sehr leicht unter B. von Cyansilber.

Dibenzylmalonitril, $(C_6H_5\cdot CH_2)_2{=}C{=}(CN)_2$, entsteht durch Einw. von Natrium und Benzylchlorid auf Malonitril in alkoh. Lsg. (neben wenig Benzylmalonnitril). Weifse, krystallinische M., F. 131°, l. in h. A. u. Ä., swl. in Lg., unl. in W. Läfst man auf rohen Benzylcyanessigester in äther. Lsg. wss. Kalilauge einwirken, so erhält man *Benzylcyanessigsäure*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot COOH$. Weifse, krystallinische M., F. 101—102°, l. in Bzl., A., Ä., wl. in W. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Kohlens. und Hydrozimmtsäurenitril. Silbersalz, $C_{10}H_8NO_2Ag$. Weifser, krystallinischer Nd. *Benzoylbenzylmalonitril*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5\cdot CO):(CN)_2$, entsteht durch Einw. von Benzoylchlorid in äther. Lsg. auf Natriumbenzylmalonitril. Krystallinische M. aus Ä., F. 100°, wl. in Lg., ll. in w. Ä. Beim Erhitzen mit A. zers. es sich in Benzylmalonitril und Benzoësäureester. Fügt man Natriumbenzylmalonitril zu einer äther. Lsg. von 2 Atomen Brom, so bildet sich *Brombenzylmalonitril*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(Br):(CN)_2$. Dünne Platten aus A., Nadeln aus Lg., F. 119—120°, ll. in Ä., wl. in W. Mit einer äther. Lsg. von Chlorkohlensäureester giebt Natriumbenzylmalonitril *Carbäthoxybenzylmalonitril*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5\cdot OCO):(CN)_2$. Grofse, farblose Prismen, F. 44—45°, wl. in W., Lg., l. in Ä., sll. in A. *Methylbenzylmalonitril*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3):(CN)_2$, wird aus dem Natrium- oder Silbersalz des Benzylmalonitrils mit Jodmethyl in äther. Lsg. dargestellt. Nadeln aus W. oder Prismen aus Lg., F. 94—95°, ll. in Ä. und A. *Methylbenzylcyanessigsäureimidoester*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CN)\cdot C(NH)OC_2H_5$. Benzylmalonitril wird in alkoh. Lsg. mit einer eben-

solchen Lsg. von 1 Atom Natrium und mit 1 Mol. Jodmethyl versetzt. Öl von angenehmem Geruch, Kp_{22}. 170°. Dieselbe Verb. entsteht aus Methylbenzylmalonitril mit Natriumäthylat. Analog entsteht *Äthylbenzylcyanessigsäureimidoester*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(C_2H_5) \cdot C(NH)OC_2H_5$. Öl vom Kp_{22}. 170°.

Zum Schlufs fügt Vf. noch die Darst. zweier anderer Verbb. an. *Phenylacetimidoester*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH)OC_2H_5$. Das Chlorhydrat entsteht nach der Methode von PINNER aus Benzylcyanid. Zur Darst. des freien Esters giebt man dasselbe unter Kühlung zu 10%ig. Natronlauge u. äthert sofort aus. Farbloses Öl. Kp_{10}. 105 bis 106°, unl. in W. *Monimidomalonester*, $C_2H_5OOC \cdot CH_2 \cdot C(NH)OC_2H_5$. Das Chlorhydrat wird analog aus Cyanessigester erhalten und in gleicher Weise mit Natronlauge zers. Unter vermindertem Druck unzers. destillierbar. (Amer. Chem. J. **22**. 169—98. September. Chicago. Kent. Chem. Lab. of University.) POSNER.

Manfredi Albanese, *Über die Bildung von 3-Methylxanthin aus Caffeïn im tierischen Organismus*. Während das Theobromin beim Durchgang durch den Organismus von Hunden u. Kaninchen das Methyl in Stellung 3 verliert u. in 7-Methylxanthin (Heteroxanthin) umgewandelt wird (BONDZYNSKI, GOTTLIEB, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1113; Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **37**. 385; C. **95**. II. 55) ist das Schicksal des *Caffeïns* im Organismus ein verschiedenes: der Hund bildet es in *3-Methylxanthin* (E. FISCHER, ACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1980; C. **98**. II. 769), das Kaninchen in Xanthin und der Mensch in ein Dimethylxanthin um, welches wahrscheinlich das 1,3-Derivat (*Theophyllin*) ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2280 bis 2282. 25/9. [Juli.] Pharmakolog. Inst. Strafsburg i. E.) STELZNER.

H. v. Pechmann und **Eugen Seel**, *Über die Addition von Diazomethan an Chinone*. In äther. Lsg. giebt Diazomethan mit Chinonen (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 860; C. **95**. I. 1109) leicht veränderliche Ndd., die sich beim Aufbewahren unter Ä. oder Aufnehmen in verd. NaOH u. Fällen mit SS. in äufserst widerstandsfähige Prodd. umwandeln. Wie sich an der Substanz aus Naphtazarin nachweisen liefs, sind letztere Pyrazolderivate; der Reaktionsverlauf ist so zu deuten, dafs das Diazomethan, ähnlich wie bei seiner Einw. auf Fumarsäureester (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1890; C. **94**. II. 418), sich an die beiden Methenylreste zwischen den Ketogruppen anlagert unter B. eines Diazoanhydrids, welches dann später in ein Pyrazol übergeht:

·CO—CH
·CO—CH → ·CO—CH—CH₂
·CO—CH——N >N → ·CO—CH—CH
·CO—CH—NH >N.

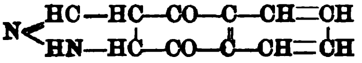
Benzochinon, $C_6H_4O_2$, nimmt 2 Mol. Diazomethan auf; der ausfallende Nd. ist weifs, wird aber bald gelblich, an der Luft braunrot und verpufft meist, sowie er trocken geworden ist. Wie oben angegeben, läfst er sich in ein isomeres Prod. umwandeln, welches *Diketobenzodisdihydropyrazol* (I. oder II.) ist; farbloses, in den üblichen Solvenzien unl. Pulver, das sich zwischen 280—300° zers.; aus der gelben Lsg.

I. N< CH—HC—CO—CH—CH
NH—HC—CO—CH—NH >N   II. N< CH—HC—CO—CH—NH
NH—HC—CO—CH—CH >N

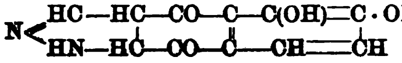
in Alkalien fällen konz. Alkalien gelbe Nadeln. — Diacetylverb., $C_{12}H_{12}N_4O_4$. Gelbstichige Nadeln aus Essigsäureanhydrid + Eg., die sich oberhalb 300° bräunen; unl. in Eg., A., Ä. — Diphenylhydrazon, $C_{20}H_{20}N_8$. Gelbes, mikrokrystallinisches Pulver; F. 266°; swl.; Lsg. in konz. Schwefels. blau; $FeCl_3$ färbt die Lsg. in Eg. rot u. fällt dann einen rotbraunen Nd. — Aus *α-Naphtochinon*, $C_{10}H_6O_2$, und Diazomethan entsteht in Ä. ein weifser, nachdunkelnder Nd., der noch feucht mit Eg. bis zur Lsg. erhitzt wurde; aus der Fl. schieden sich farblose Nädelchen von *Diketonaphtodihydro-*

pyrazol (III.) ab, die leicht sublimieren, sich bei 280° schwärzen und, außer in Pyridin, wl. sind; Lsg. in Alkalien grüngelb; mit Brom in $CHCl_3$ entsteht ein rotes, krystallinisches Additionsprod. — Monobenzoylverb., $C_{18}H_{12}N_2O_3$. Verfilzte Nadeln aus viel A.; F. 185°; ll. in $CHCl_3$. — Monophenylhydrazon; ziegelrote, verfilzte Nädelchen aus Eg.; F. 272° unter Zers.; wl.; Lsg. in konz. Schwefels. violett, in h. wss. Alkalien braun, in k. alkoh. KOH grün, nach Wasserzusatz braun. — Monoxim, $C_{11}H_9N_3O_2$. Nädelchen aus Eg. oder Pyridin; F. 276°; krystallisiert aus verd. Pyridin mit 1 Mol. H_2O; alkal. Lsg. gelb. — *Dioxydiketonaphtodihydropyrazol* (IV. oder

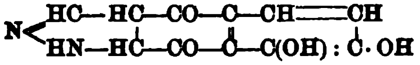
III.

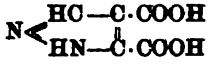


IV.



V.), durch Verseifen seiner Acetylverb. mit Salzsäure erhalten; verfilzte, orangerote Nädelchen aus Eg. oder verd. Pyridin; F. 300°; sublimiert leicht; wl.; die Lsgg. fluoreszieren gelbgrün; Lsg. in konz. Schwefels. rot mit braungelber Fluorescenz; die alkal. Lsg. ist fuchsinrot gefärbt. — Das Diacetylprod., $C_{15}H_{12}N_2O_6$, entsteht, wenn man in $CHCl_3$ gel. Diacetylnaphtazarin, $C_{10}H_4(:O_2)^{1,4}(O\cdot COCH_3)_2^{5,6}$, mit äth. Diazomethan 2 Tage stehen läßt; Nadeln aus Aceton; F. 175°; wl., außer in Pyridin u. heißem Eg.; die alkal. Lsg. ist violett. — Triacetylderivat, $C_{17}H_{14}N_2O_7$; grünstichige Blättchen aus Eg., die bei 173° zu einer orangef. Fl. schm.; außer in Pyridin swl.; Lsg. in konz. Schwefels. fuchsinrot, in wenig Alkali gelbrot, in mehr fuchsinrot. — Durch Kochen dieses Triacetats mit 13%ig. Salpeters. entsteht *Pyrazol-4,5-dicarbonsäure* (VI.), welche auch aus dem Pyrazolin-4,5-dicarbonester (v. PECHMANN, Ber.

V. 

VI. 

Dtsch. chem. Ges. **27**. 1890; C. **94**. II. 418) erhältlich ist, indem man denselben mit 20%ig. Salpeters. kocht oder erst mit Brom (nach BUCHNER, LIEBIG's Ann. **273**. 246; C. **93**. I. 727) oxydiert und dann verseift, glänzende Nädelchen mit 1 Mol. H_2O aus ca. 30 Tln. verd. Salpeters., die an der Luft verwittern und bei 260° unter Gasentw. schm.; ll. in h. W. (beim Abkühlen erstarrt die Lsg. zu einer durchsichtigen Gallerte) und A.; wl. in Ä.; unl. in $CHCl_3$; liefert beim Erhitzen über den F. *Pyrazol*, $C_3H_4N_2$, das aus Lg. in glasglänzenden Prismen vom F. 69—70° krystallisierte. — Dimethylester der Pyrazol-4,5-dicarbons., $C_7H_8N_2O_4$. Verfilzte Nadeln aus W.; F. 141°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2292—2300. 25/9. [11/8.] Chem. Inst. d. Univ. Tübingen.) STELZNER.

V. Hanzlik u. **Al. Bianchi**, *Über einige Derivate des p-Toluylaldehyds.* (Forts. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1285; C. **99**. I. 1277) *p-Toluylidenaceton*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$, aus p-Toluylaldehyd, Aceton u. verd. NaOH; quadratische Tafeln aus Lg.; F. 34—35°; Kp_{16}. 155—156°; $Kp_{738,4}$. 277—278°; ll. in A., Ä., KW-stoffen; riecht angenehm, Lsg. in konz. Schwefels. blutrot. — *p-Toluylidenacetondibromid*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_3$. Schuppen aus Lg.; F. 84—85°; ll. — Phenylhydrazon, $C_{17}H_{18}N_2$. Gelbe Blättchen; F. 138°; ll. in A., CS_2, Bzl.; wl. in Lg. — *p-Toluylidenacetophenon*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Hellgelbe Nadeln aus Lg.; F. 96,5°; ll.; Lsg. in wenig konz. Schwefels. orange, in mehr intensiv gelb. — Dibromid, $C_{16}H_{14}OBr_2$. Derbe Nadeln aus CS_2; F. 159°; ll. — Oxim, $C_{16}H_{15}NO$. Dünne Nädelchen aus A.; F. 91°. — Phenylhydrazon, $C_{22}H_{20}N_2$. Gelbe Nadeln aus Ä.-Lg.; F. 129—130°; die Lsgg. in A., Ä. etc. fluoreszieren blau. — *m-Nitro-p-toluylidenaceton*, $(CH_3)^4(NO_2)^3C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$, aus m-Nitro-p-toluylaldehyd und Aceton mittels verd. NaOH; gelbe Nadeln aus Ä.; F. 91°; ll. in A., Ä.; CS_2,

$CHCl_3$; konz. Schwefels. färbt die Krystalle rot und erzeugt eine orange, grünlich fluoreszierende Lsg. — Dibromid, $C_{11}H_{11}NO_3Br_2$. Derbe Krystalle; F. 112—113°. — Phenylhydrazon, $C_{17}H_{17}N_3O_2$. Rote Nadeln aus A.; F. 146—147°; ll. — *m-Nitro-p-toluylidenacetophenon*, $(CH_3)^4(NO_2)^3C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus m-Nitro-p-toluylaldehyd, Acetophenon u. NaOH in wss.-alkoh. Lsg.; gelbe Blättchen aus A.; F. 142 bis 143°; konz. Schwefels. färbt die Verb. rot und giebt eine orange Lsg. — Dibromid, $C_{16}H_{13}NO_3Br_2$. Derbe Krystalle aus CS_2; F. 171—172°. — Oxim, $C_{16}H_{14}N_2O_3$. Kryställchen aus A.; F. 71—72°. — Phenylhydrazon, $C_{22}H_{19}N_3O_2$. Ziegelrote Blättchen aus A.; F. 119°; ll. in A., CS_2, Ä.; fast unl. in Lg.

Aus m-Nitro-p-toluylaldehyd, Essigsäureanhydrid aus Na-Acetat bildet sich bei Temperaturen bis zu 150° das *m-Nitro-p-toluylidendiacetat*, $(CH_3)^4(NO_2)^3C_6H_3 \cdot CH(O \cdot COCH_3)_2$; monokline Tafeln aus Ä.-Lg.; F. 98—98,5°; ll. in A., Ä.; wl. in Lg. — Durch Erhitzen mit Acetanhydrid + Na-Acetat auf 170—175° geht diese Verb. in *m-Nitro-p-methylzimmtsäure*, $(CH_3)^4(NO_2)^3C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot COOH$, über; lanzettförmige Nadeln aus verd. A.; F. 170—171°; ll. in A., h. W., Ä.; fast unl. in Lg.; die Alkalisalze sind in W. äußerst ll.; das Ag-Salz ist ein weißer unl. Nd. — Methylester, $C_{11}H_{11}NO_4$. Nadeln; F. 108—109°; wie der Äthylester, $C_{12}H_{13}NO_4$ (monokline Blättchen vom F. 96—97°), ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg. — Durch ein Gemisch von 5 Tln. konz. Schwefels. und 6—7 Tln. Salpeters. von 47—48° Bé. wird die p-Methylzimmts. in *4-Methyl-3,ω-dinitrostyrol*, $(CH_3)^4(NO_2)^3C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot NO_2$, übergeführt; gelbe, kurze Nadeln aus A., F. 117—118°; ll. in A., $CHCl_3$, Ä.; wl. in CS_2; unl. in Lg.; $KMnO_4$ oxydiert zur Nitroterephtals. vom F. 270°, verd. Salpeters. zur m-Nitro-p-toluyls., $(CH_3)^4(NO_2)^3C_6H_3(COOH)^1$, vom F. 189—190°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2282—87. 25/9. [8/8.] Chemieschule Mülhausen i. E.) Stelzner.

H. Pauly, *Notiz über cyklische Acetonbasen.* Die Methode von Guareschi (Atti d. R. Acc. delle Scienze di Torino **1894**, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 160; C. **94**. II. 197) zur Darst. des Triacetonamins aus Phoron u. wss. NH_3, scheint der Verallgemeinerung fähig zu sein, denn *Benzalmesityloxyd* (Claisen, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 351) gab beim Verrühren mit Ammoniak *Benzaldiacetonamin*:

$$\begin{array}{c} HC—CO—CH \\ C_6H_5 \cdot HC + NH_3 \quad C(CH_3)_2 \end{array} = \begin{array}{c} H_2C—CO—CH_2 \\ C_6H_5 \cdot HC—NH—C(CH_3)_2. \end{array}$$

Dagegen konnte aus Dibenzalaceton ein Piperidon auf diesem Wege nicht erhalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2244. 25/9. [7/8.] Prof. Nietzki's Lab. f. organ. Chemie. Basel.) Stelzner.

David Smiles Jerdan, *Die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters: Die Konstitution des Orcintricarbonsäureesters.* (J. Chem. Soc. London **75**. 808—25. — C. **99**. II. 189. Manchester. Owens College.) Posner.

E. Nägeli, *Nitrierung bei höherer Temperatur.* Bei der Nitrierung von Naphtalin entsteht im wesentlichen α-Nitronaphtalin. Vf. hat untersucht, ob durch Einw. von HNO_3 im nascierenden Zustande bei höherer Temperatur auf *Naphtalin* vielleicht β-Nitronaphtalin darstellbar wäre. Zu diesem Zwecke wurden Naphtalin, Kaliumdisulfat und KNO_3 auf 150—160° erhitzt. Es wurde aber nur α-Nitronaphtalin erhalten. Bei diesen Verss. wurde stets ein Überschuß von Naphtalin angewandt. Bei Verwendung von nur theoretischen Mengen fängt das Gemenge Feuer, manchmal unter Explosion. — Bei Anwendung von $NaHSO_4$ kann bei 250—260° operiert werden. Aber auch hier, wie bei der Erhitzung des Reaktionsgemenges im Rohr auf 350—360°, wurde stets nur α-Nitronaphtalin erhalten. — Beim Erhitzen von *Anilin* mit einem Gemenge von $KHSO_4$ und KNO_3 entstehen Nitroprodd. des Anilins und

gleichzeitig reichliche Mengen eines blauen Farbstoffes. — *Benzoësäure* giebt beim Nitrieren mit $KHSO_4 + KNO_3$ im wesentlichen das m-Nitroprod. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21.** 786—87. 5/9.) HESSE.

M. Scholtz, *Sterische Hinderung chemischer Reaktionen.* Bei der Umsetzung von 1,4-Dibromiden mit primären aromatischen Aminen liefs sich bekanntlich der Einflufs im Amin vorhandener o-Substituenten scharf verfolgen (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **31.** 414. 627. 1154. 1707; **32.** 848; C. **98.** I. 842. 1108; II. 34. 337; **99.** I. 1031); bei der Einw. primärer aromatischer Basen auf Trimethylenbromid treten derartige Unterschiede — wohl wegen der allgemein schwierigeren B. viergliedriger Stickstoffkohlenstoffringe — nicht so deutlich hervor. — Aus Trimethylenbromid und Anilin bildet sich (vergl. HANSSEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20.** 781; C. **87.** 637) vorwiegend *symm. Diphenyltrimethylendiamin*, $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$; gelbes, dickflüssiges Öl; Kp_{18}. 280—285°. — Sulfat, $C_{15}H_{18}N_2\cdot H_2SO_4$. Nadeln aus A.; F. 156°; ll. in W. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{18}N_2\cdot HCl$. Nadeln; F. 185°. — Pt-Salz, $(C_{15}H_{18}N_2\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$. Rosettenförmige Nadeln; F. 202°. — Der bei der Dest. der Rohbase gewonnene Vorlauf enthielt *N-Phenyltrimethylenimin* (I.), während im Rückstand ein dickes, sehr hoch sd. Öl blieb, welches wahrscheinlich das *Diphenylderivat* (II.) *des Bistrimethylendiimins* von HOWARD u. MARCKWALD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 2039; C. **99.** II. 366) ist; unter Eiskühlung er-

I. $CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>N\cdot C_6H_5$ II. $C_6H_5\cdot N<^{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}>N\cdot C_6H_5$

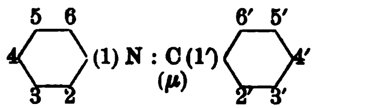
starrte dasselbe, war jedoch nicht völlig rein zu erhalten. Base I. ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl; Kp_{18}. 130—132°; Kp_{760}. 242—245°. — Pikrat, $C_9H_{11}N\cdot C_6H_3N_3O_7$. In A. ll. Nadeln. — Bei der Kondensation von Trimethylenbromid mit o-Toluidin entstanden cyklische Prodd. überhaupt nicht; isoliert wurde das *symm. Di-o-tolyltrimethylendiamin*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, als gelbes Öl vom Kp_{18}. 275—280°. — Sulfat. Nadeln; F. 216°. — Mit 40%ig. Formaldehydlsg. giebt das Diamin bei 40—50° leicht *N,N-Diphenylhexahydropyrimidin* (III.); Prismen aus A.; F. 87°; unl. in W., ll. in A. — Homologe dieser Verb. liefsen sich auf analogem Wege weder aus Di-o-, noch aus Di-p-ditolyltrimethylendiamin (BISCHOFF, Ber. Dtsch.

III. $CH_2<^{CH_2\cdot N(C_6H_5)}_{CH_2\cdot N(C_6H_5)}>CH_2$

chem. Ges. **31.** 3257; C. **99.** I. 428) gewinnen; mit Phosgen gab letztere Base ebenfalls kein cyklisches Derivat, sondern lieferte das *symm. Di-p-tolyltrimethylendicarbaminsäurechlorid*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot Cl)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot Cl)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; Prismen aus A.; F. 82°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 2251—56. 25/9. [7/8.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) STELZNER.

Paul Ehrlich u. Franz Sachs, *Über Kondensationen von aromatischen Nitrosoverbindungen mit Methylenderivaten.* Verbb. vom p-Chinontypus, z. B. auch die Azoniumbasen (SACHS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31.** 3073; C. **99.** I. 267), lassen sich leicht mit Methylenderivaten vom Charakter des Malonesters (LIEBERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31.** 2903; **32.** 260. 916; C. **99.** I. 36. 604. 1019), sowie mit Benzhydrolen (MÖHLAU, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31.** 2351; C. **98.** II. 1015; MÖHLAU, KLOPFER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 2146; C. **99.** II. 649) kondensieren. Während aber in diesen Fällen H-Atome des Chinonkernes substituiert werden, zeigt sich ein ganz anderer Verlauf der Rk., wenn man Methylenverbb. mit aromatischen *Nitrosokörpern* in Rk. bringt; die mit Leichtigkeit in alkoh. Lsg. bei Ggw. (oder Abwesenheit) von Alkali eintretende Kondensation findet hier zwischen der NO- und der

CH_2-Gruppe statt und führt zu *Azomethinverbindungen* (Möhlau, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2250; C. **98**. II. 807), deren einfachsten Vertreter, das *Benzylidenanilin*, die Vff. rationell als „Phenylazomethinphenyl" bezeichnen und im Sinne des nebenstehenden Schemas beziffern.



Die neuen Verbb., welche den Azokörpern analog konstituiert sind, und von denen einige Wolle und Seide direkt anfärben, werden durch SS. leicht gespalten, wobei 1 Mol. H_2O in der Art addiert wird, dafs einerseits ein primäres Amin, andererseits eine Ketoverb. entsteht. Da diese Spaltung sehr glatt verläuft u. andererseits auch die Vereinigung der Methylenderivate mit den Nitrosoverbb. meist ohne Schwierigkeiten vor sich geht, so wird man den sich hier öffnenden Weg zur Umwandlung eines Methylenderivates in das zugehörige Keton gelegentlich mit Vorteil benutzen können. — Als unerwünschte Nebenprodd. traten bei der Kondensation in einigen Fällen Azoxyverbb. auf, deren Entstehung in einer Reduktionswirkung des alkoh. KOH zu suchen ist; so wurde z. B. bei einem Versuch, Nitrosodimethylanilin mit Aceton in alkoh.-alkal. Lsg. zu kondensieren, neben Dimethylanilin, viel *Tetramethyldiaminoazoxybenzol*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N\underset{O}{\diagdown\!\diagup}N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, erhalten. — Auch mit mehrwertigen Phenolen lassen sich die Nitrosoverbb. vereinigen; die in alkoh.-alkal. Fl. gewonnenen Substanzen, welche in Alkalien l., in SS. unl. sind, dürften isomer sein mit denen welche sich nach Meldola in eisessigsaurer oder neutral-alkoh. Lsg. bilden, denn sie gehen beim Erhitzen mit Eg. in letztere über. — *4-Dimethylaminophenyl-μ-cyanazomethinphenyl*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CN) \cdot C_6H_5$, aus Nitrosodimethylanilin u. Benzylcyanid; bläulichschimmernde, orangerote Nadeln aus A.; F. 90°; unl. in W.; die Spaltung mit h. verd. Schwefels. ergiebt *p-Aminodimethylanilin*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, und *Benzoylcyanid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CN$; die erstere Base trat auch bei Reduktionsverss. in essigsaurer oder neutraler Lsg. auf, neben Blaus., Benzaldehyd und anderen Körpern. — Neben der Azomethinverb. wird, wenn man nach dem Hinzufügen des Alkalis zu lange erwärmt, eine farblose *Base* $C_{14}H_{14}N_2O$ vom F. 228° erhalten, deren Chlorhydrat bei 238° schm. — *4-Diäthylaminophenyl-μ-cyanazomethinphenyl*, $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CN) \cdot C_6H_5$, aus Nitrosodiäthylanilin u. Benzylcyanid; scharlachrote, goldglänzende Nädelchen aus A.; grofse, granatähnliche Krystalle mit grüngoldenem Reflex aus Essigester; F. 112°; sll. in $CHCl_3$; zll. in h. AA., Aceton, CS_2, Ä., weniger in Lg., PAe.; unl. in W.; bei mehrstündigem Kochen mit alkoh. KOH wird die anfangs tiefrote Lsg. orange und scheidet nach dem Abkühlen langsam farblose, in SS. ll. Krystalle vom F. 172° ab. — *4-Diäthylaminophenyl-μ-cyanazomethin-4'-nitrophenyl*, $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus Nitrosodiäthylanilin u. p-Nitrobenzylcyanid in A.; stahlblau glänzende, grünlich reflektierende Nädelchen aus A., in sehr dünnen Schichten violettrot erscheinend; F. 152°; unzers. flüchtig; der Dampf ist intensiv braungelb gefärbt; zll. in $CHCl_3$, sonst weniger l.; färbt Wolle oder Seide in verd. A. oder Essigs. violettrosa. — Das analoge *Dimethylprodukt* ist dunkelbraun, sintert bei 168° und schm. bei 176°. — Das Kondensationsprod. von p-Nitrobenzylcyanid und p-Nitrosomonomethylanilin scheidet sich aus A. in braunvioletten, glitzernden Krystallen vom F. 186° ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2341—46. 25/9. [14/8.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Stelzner.

E. Nägeli, *Darstellung von Diphenylmethylenanilin.* 3,5 Tle. Benzophenon, 7 Tle. Anilin und 1 Tl. geschm. Natriumsulfat werden 18—20 Stdn. zum Kochen erhitzt. Durch Fraktionieren des Reaktionsprod. gewinnt man reines Diphenylmethylenanilin, $(C_6H_5)_2C : N \cdot C_6H_5$, F. 98—100°, Kp. 356—358°, in einer Ausbeute von 70% der Theorie. (Bull. Soc. Chim. Paris **21**. 785—86. 5/9.) Hesse.

Karl Garzarolli-Thurnlackh, *Über die Einwirkung von Säurechloriden auf Benzylidenanilin.* Aus äquimolekularen Mengen *Benzylidenanilin*, $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, und Acetyl-, bezw. Benzoylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur entstehen gelbe, krystallinische, schwer zu reinigende und leicht zers. *Additionsprodukte*, welche der Formel $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot R) \cdot CHCl \cdot C_6H_5$, entsprechen dürften, da sie beim Kochen mit A. in Benzaldehyd, Salzs. und Acet-, bezw. Benzanilid zerfallen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2277—79. 25/9. [7/8.] Prag.) STELZNER.

Georg Cohn, *Zur Kenntnis des o-Aminophenetidins.* Während das o-Benzoësäuresulfinid (I.) ein Süfsstoff und das Cumarin (II.) ein Riechstoff ist, sind die analogen Verbb. mit offener Kette, das Benzolsulfonbenzamid, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, und der Zimmtsäurephenylester, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOC_6H_5$, ohne Geschmack, bezw. Geruch. Den sich hier geltend machenden Einflufs der Ringbildung auf die physiologische Wirkung verfolgte der Autor weiter in folgender Richtung: Das dem unwirksamen symm. Diäthoxydiphenylharnstoff, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 . OC_2H_5$, entsprechende Äthoxybenzimidazolon (III.) konnte wegen seiner Konstitutionsähnlich-

I. $C_6H_4{<}{}^{CO}_{SO_2}{>}NH$ II. $C_6H_4{<}{}^{.O——CO}_{CH : CH}$ III. $C_2H_5O \cdot C_6H_3{<}{}^{NH}_{NH}{>}CO$

keit mit Dulcin (Sucrol; IV.) süfs schmecken und das Äthoxy-μ-methylbenzimidazol (V.), dem TÄUBER'schen Holocaïn, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3) : N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, analog, ein Anästhetikum sein. Beide Analogieschlüsse trafen jedoch nicht zu. — Das *o-Aminophenetidin*, $(C_2H_5O)^4 \cdot C_6H_3(NH_2)^{1,2}$, liefert mit Phosgen leicht *Äthoxybenzimidazolon* (III.); glänzende Blättchen aus W.; F. 266—268°; unl. in SS.; völlig geschmacklos. An der physiologischen Unwirksamkeit dieser Verb. kann ihre Unlöslichkeit, vielleicht aber auch der Umstand schuld sein, dafs die in NaOH ll. Substanz die tautomere Formel VI. besitzt. — Das *μ-Methyläthoxybenzimidazol* (V.)

IV. $C_2H_5O \cdot C_6H_4{<}{}^{NH}_{H_2N}{>}CO$ V. $C_2H_5O \cdot C_6H_3{<}{}^{NH}_{N}{>}C \cdot CH_3$ VI. $C_2H_5O \cdot C_6H_3{<}{}^{NH}_{N}{>}C \cdot OH$

wird am besten durch 1—2-stünd. Kochen von o-Aminophenetidin mit Eg. + geschm. Na-Acetat unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäureanhydrid dargestellt. Aus der tiefblauen Fl. fällt W. grünblaue Flocken eines Farbstoffes, der in A. oder konz. Schwefels. mit schön rotvioletter Farbe und brauner Fluorescenz l. ist. Die dem ammoniakalisch gemachten Filtrat mit Ä. entzogene Rohbase erhält man zur Überführung geringer Mengen symm. Diacetyldiaminophenetidins (AUTENRIETH, HINSBERG, Arch. der Pharm. **229**. 456; C. **91**. II. 699) in die Anhydrobase einige Minuten im Sieden. Das Methyläthoxybenzimidazol krystallisiert aus viel W.; F. 149—150°; kl. in k. W., h. PAe.; ll. in Bzl., CS_2, Essigester, Aceton, $CHCl_3$, verd. SS.; sll. in A. Die physiologische Unters. durch BAYER & Co. ergab, dafs das Amidin auf die Körpertemperatur ohne Einflufs ist; am Frosch ruft es Lähmungserscheinungen im Gebiete der Atmungsinnervation eher und intensiver hervor, als im übrigen Zentralnervensystem; Krämpfe treten nicht auf, doch zeigt sich bald eine Lähmung der Herzthätigkeit. Für Kaninchen war eine Dosis von 0,5 g Chlorhydrat ungiftig und ohne anästhesierende Wirkung. — Mit Phtalsäureanhydrid giebt das Methyläthoxybenzimidazol ein gelbes Phtalon; goldglänzende Blättchen aus 20 Tln. Anilin, die sich beim Erhitzen bräunen, ohne bis 300° zu schm.; swl. in A., $CHCl_3$, etwas leichter in Eg.; kein Farbstoff. — Durch Jodmethyl und Methylalkohol wird das Amidin V. bei 100° in *N-μ-Dimethyläthoxybenzimidazol* (VII.) übergeführt; Nädelchen aus sehr verd. A.; F. 102°; Geschmack etwas bitter. — Jodhydrat. Büschel langer Nadeln;

mäſsig l. in W. — Pikrat. Gelber Nd.; swl. in h. A.; F. 222°. — *μ-Isobutyläthoxybenzimidazol* (VIII.), aus o-Aminophenetidin und Isovalerians., neben einem braunen

VII. $C_2H_5O\cdot C_6H_3<^{N(CH_3)}_{N=C\cdot CH_3}$ VIII. $C_2H_5O\cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$

Farbstoff; Krystalle aus Bzl.-PAe.; F. 135—136°; sll. in Aceton, A., Essigester, CS_2; nur spurenweise l. in PAe. und W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2239—43. 25/9. 2/8.] Lab. von G. Burkhard. Berlin.) Stelzner.

R. Stollé, *Über das Oxim des Diphenylharnstoffes.* Erhitzt man *Thiocarbanilid*, $SC(NH\cdot C_6H_5)_2$, mit einer alkoh. Hydroxylaminlsg. und Bleioxyd, so bildet sich das *Oxim des Diphenylharnstoffes*, $HO\cdot N:C(NH\cdot C_6H_5)_2$; verfilzte Nadeln aus Alkohol; F. 151°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2238. 25/9. [7/8.] Univ.-Lab. Heidelberg.) Stelzner.

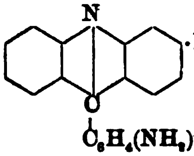
A. Hugershoff, *Beobachtungen bei der Darstellung aromatischer Thioharnstoffe.* Der Vf. erbringt den Nachweis, daſs bei der Darst. aromatischer Thioharnstoffe aus Aminen und CS_2 in A. es geringe Mengen freien Schwefels sind, die infolge einer katalytischen Wirkung die Rk. veranlassen. Völlig reiner, durch Schütteln mit Hg von Schwefel befreiter CS_2 entwickelt beim Kochen mit Anilin u. A. zunächst kaum H_2S, erst in dem Maſse, wie sich unter dem Einflusse des Lichtes geringe Mengen S aus dem CS_2 abscheiden, vollendet sich in etwa 12 Stdn. die Rk.; fügt man aber von vornherein zu dem Gemisch 10 % Schwefel, so ist die Ausbeute an Diphenylthioharnstoff innerhalb 1 Stunde quantitativ. Die gleichen Erfahrungen wurden am o- und p-Toluidin, p-Phenetidin, p-Aminophenol, *α*- und *β*-Naphtylamin gemacht. Als Zwischenprodd. treten dithiocarbamins. Salze auf, die am Lichte oder in Berührung mit A. leicht zers. werden; so wurde z. B. das *p-tolyldithiocarbamins. p-Toluidin*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CS\cdot SH, NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, in seidenähnlichen schuppigen Krystallen gewonnen, als zu einem Gemisch von p-Toluidin und CS_2 Schwefel gefügt wurde; das bei 54° unter Zers. schm. Prod. wurde von A. schon in der Kälte unter Abscheidung von S zerlegt; an der Luft ging es allmählich unter Entw. von H_2S und Ausscheidung von S in p-Ditolylthioharnstoff über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2245—49. 25/9. [5/8.] Agr.-chem. Lab. d. Univ. Göttingen.) Stelzner.

Alexander Smith, *Über die Phenylhydrazone des Benzoins.* Vf. hat früher (Amer. Chem. J. **16**. 108; C. **94**. I. 773) in Gemeinschaft mit Ransom mitgeteilt, daſs bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Benzoin zwei stereoisomere Phenylhydrazone (*α*. F. 158—159°. — *β*. F. 106°) entstehen. Dieses Resultat hat kürzlich Freer (Amer. Chem. J. **21**. 22. 45; C. **99**. I. 560) zum Teil für unrichtig erklärt. Vf. wiederholte nun die damaligen Verss. und hält zunächst die Überführbarkeit der *β*- in die *α*-Form durch Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. Freer gegenüber aufrecht. Das von letzterem gefundene dritte Isomere (*γ*-Phenylhydrazon) zeigt nach Smith anderen Stickstoffgehalt und anderes Molekulargewicht, ist also gar kein Phenylhydrazon, sondern eine Verb. $C_{13}H_{11}NO$, u. zwar zweifellos nichts anderes, als Benzanilid. Auch die Behauptung, daſs die *α*- u. *β*-Form nicht stereoisomer, sondern strukturverschieden seien, widerlegt Vf. Entgegen Freer's Resultaten, findet er, daſs beide sich gegen Benzoylchlorid u. Salpetrigsäureanhydrid vollkommen gleich verhalten, hält dieselben daher nach wie vor für stereoisomere wahre Phenylhydrazone. (Amer. Chem. J. **22**. 198—207. September. [7/6.] Chicago. Kent. Chem. Lab. of University.) Posner.

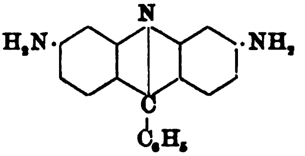
Richard Meyer und **Rud. Gross**, *Zur Kenntnis der Benzoflavine.* Die Vff. erinnern daran, daſs es zur Zeit noch eine groſse Zahl technisch wichtiger Verbb., ja ganzer Körperklassen giebt, welche noch der gründlichen wissenschaftlichen Bear-

beitung entbehren, und daſs demzufolge die so umfangreiche Patentlitteratur für die theoretische Chemie bisher nur eine relativ untergeordnete Bedeutung zu gewinnen vermochte. Indem sie darauf hinweisen, daſs es eine dankbare Aufgabe unserer Hochschullaboratorien wäre, diese Lücke zwischen der Erfinderarbeit der Technik u. den Ansprüchen der Wissenschaft möglichst auszufüllen, teilen sie selbst die Resultate mit, welche sie auf dem Gebiete der *Benzoflavins* erhalten haben. Diese 1887 von Ch. Rudolph entdeckten Farbstoffe, welche Wolle, Seide und tannierte Baumwolle gelb färben, werden nach dem Verf. der Firma K. Oehler (DRP. 43714, 43720, 45294 und 45298) gewonnen, indem man einen aromatischen Aldehyd mit 2 Mol.-Gew. eines m-Diamins zu einem vierfach amidierten Triphenylmethanderivat kondensiert, aus welchem dann durch Abspaltung von NH_3 ein Diaminophenyldihydroakridin und aus letzterem durch gemäſsigte Oxydation das Benzoflavin hervorgeht. Eine zweite, indirekte Darstellungsmethode besteht darin, daſs zunächst aus je 1 Mol.-Gew. Aldehyd und m-Diamin eine Benzylidenverb. bereitet wird, welche bei weiterer Umsetzung mit 1 Mol.-Gew. m-Diamin unter Umlagerung ebenfalls ein Tetraamidotriphenylmethan ergiebt, welches dann wie oben weiter verarbeitet wird. Aus diesen Bildungsweisen geht hervor, daſs die Benzoflavine den Chrysanilinen (I.) isomere ms-Phenyldiaminoakridine sind. Das einfachste Benzoflavin aus Benzaldehyd und m-Phenylendiamin, dem Formel II. zukommen würde, ist leider nicht glatt erhältlich und nur schwer zu reinigen (vergl. weiter unten); demzufolge verwendet die Technik für die Darst. der Benzoflavine vorwiegend das m-Toluylendiamin, weil die aus diesem gewonnenen Prodd. gut krystallisierbar sind. — Die von den Vff. untersuchte Handelsbase, das *Benzoflavin Nr. 6 B.F.O.* von Oehler, erwies sich als chlorhaltig und stark mit Dextrin vermischt; völlig gereinigt, gab der Farbstoff der Formel $C_{21}H_{19}N_3$ eines Diaminodimethylphenylakridins entsprechende Analysenzahlen. Braungelbe, stumpfe Nadeln aus A.; die Salze werden von W. zerlegt. — Chlorhydrat, $C_{21}H_{19}N_3 \cdot 2HCl$ (+ H_2O?). Rotbraune, langgestreckte Tafeln aus konz. Salzsäure,

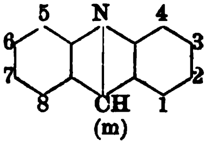
I.



II.



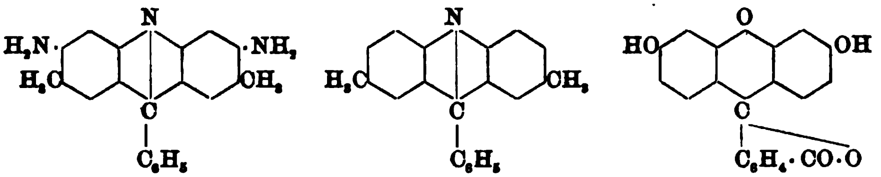
III.



braunrote Nadeln aus der grün fluoreszierenden alkoholischen Lsg. — Jodhydrat, $C_{21}H_{19}N_3 \cdot HJ$. Goldschimmernde, braungelbe Nadeln oder langgestreckte Tafeln aus A. — Bromhydrat, $C_{21}H_{19}N_3 \cdot HBr$. Rhombische Pyramiden aus A.; braunrote Nadeln aus Eg. — Sulfat. Rote Säulen. — Zur Aufklärung der Konstitution der Verb. wurden folgende Schritte unternommen: *m-Toluylendiamin*, $(CH_3)^4C_6H_3(NH_2)_2^{1,3}$, wurde mit seinem Chlorhydrat und Benzaldehyd in A. 3 Stdn. erwärmt; es schieden sich aus der dunkelroten, grün fluoreszierenden Lsg. hellgelbe Tafeln der Zus. $C_{21}H_{24}N_4 \cdot 4HCl + 2H_2O$ ab. Bei der Zerlegung dieses Salzes mit Alkali bildete sich das freie *Phenyltetraaminoditolylmethan*, $C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2(NH_2)_2 \cdot CH_3]_2$; rhombische Tafeln aus $CHCl_3$, F. 230—231°; wl. in PAe., Lg., Bzl., leichter in AA., Ä., Essigester; sll. in $CHCl_3$, Aceton. — Die gleiche Base entstand, als m-Toluylendiamin in wss. Suspension mit Benzaldehyd (1 : 1 Mol.) zunächst zum *Monobenzyliden-m-toluylendiamin*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_3$ (hellgelbe Tafeln aus Ä., F. 90—91°; ll. in Ä., A., $CHCl_3$, Aceton, Bzl., Essigester, schwerer in Lg.; unl. in PAe., W., Alkalien; wird von SS. leicht gespalten), vereinigt und letzteres dann mit salzs. Toluylendiamin in A. weiter kondensiert wurde. Beim Erhitzen mit Salzs. auf 160° spaltete das Phenyltetraaminoditolylmethan NH_3 ab u. gab ein Tolyldiaminodihydro-

akridin, welches, da es seiner grofsen Oxydationsfähigkeit wegen nicht völlig zu reinigen war, sofort mit $FeCl_3$ behandelt wurde. Das hierbei resultierende *ms-Phenyl-2,7-dimethyldiaminoakridin* (IV.; für die Bezeichnung der Verbb. wurde das Akridinschema III. von Graebe verwendet) schied sich aus Weingeist oder Ä. in braungelben, stumpfen Nadeln ab, die bei 300° noch nicht schm.; aus $CHCl_3$ wurden sternförmig angeordnete Säulen, aus Aceton warzenförmig gruppierte Nadeln erhalten; zwl. in h. W., PAe., Lg., Bzl.; die mit AA., Aceton, Essigester etc. entstehenden Lsgg. zeigen stark gelbgrüne, auf Zusatz von SS. verschwindende Fluoreszenz. Mit dieser Base ist das obige Tolubenzoflavin $C_{21}H_{19}N_3$ identisch. Die Elimination der beiden Aminogruppen des Farbstoffs war schwierig, gelang aber schliefslich nach dem Verf. von O. Fischer und Körner (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 206); das entamidierte Prod. erwies sich als *ms-Phenyl-2,7-dimethylakridin* (V.); Nadeln oder schwach gelbliche, rhombische Tafeln aus Lg., F. 166—167°; unl. in W.; l. in AA. mit bläulicher, in SS. mit starker grüner Fluoreszenz; auf Zusatz von Ammoniak zur Lsg. des Chlorhydrats in wss. A. wandelt sich die grüne Fluoreszenz in eine violette um. Die Konstitution der Base ergab sich mit Sicherheit durch ihre Synthese aus *p-Ditolylamin*, $NH(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$, und Benzoës. nach dem Verf. von Bernthsen und Bender (Liebig's Ann. **224**. 13). — Chlorhydrat, $C_{21}H_{17}N \cdot HCl$. Hellgelbe Nadeln oder Tafeln aus konz. Salzs.; wl. in W.; ll. in Aceton, $CHCl_3$, AA. — Bromhydrat. Gelbe, rhombische Tafeln. — Jodhydrat. Schwalbenschwanzähnliche Zwillingskrystalle. — Sulfat, $C_{21}H_{17}N \cdot H_2SO_4$. Tafeln aus A.; Säulen aus $CHCl_3$; l. in AA.; ll. in W. — Jodmethylat, $C_{21}H_{17}N \cdot CH_3J$. Rote Nadeln aus A., F. 186—187°.

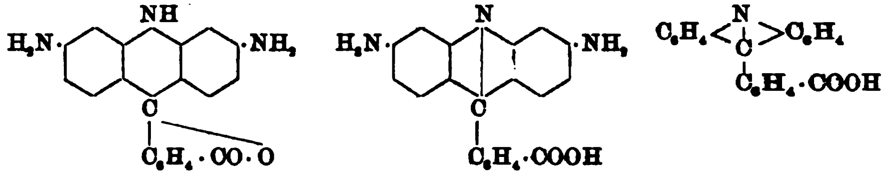
IV. V. VI.



Durch die vorstehend beschriebenen Verss. ist die Stellung der Phenyl- und der beiden Methylgruppen im Tolubenzoflavin festgelegt; von den Aminogruppen ist nur sicher, dafs sie zum Ditolylaminstickstoff in m-Stellung stehen müssen; neben der in Formel IV. angenommenen 3,6-Position kämen also die ebenfalls symmetrische 1,8- und die unsymmetrische 3,8-Stellung in Betracht. Die 3,6-Stellung mufs als die wahrscheinlichste gelten, da sie auch bei den Fluoresceïnen wiederkehrt, welche den Benzoflavinen in mancher Beziehung verwandt sind; ein Vers., die Formel IV. zu beweisen, wurde von den Vff. auf Grund folgender Thatsachen unternommen. Erhitzt man *Fluoresceïn* (VI.) mit wss. NH_3 8 Stdn. auf 180—200°, so bildet sich eine Verb. $C_{20}H_{14}N_2O_3$, der R. Meyer und Oppelt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 3376; **24**. 1412; C. **89**. I. 44; **91**. II. 24) die Konstitution VII. zugeschrieben haben, während sie in den Patenten 73334 und 75933 der Bad. Anilin- und Sodafabrik als die isomere *3,6-Diaminoakridin-ms-phenyl-o-carbonsäure* (VIII.) aufgefafst wird. Obwohl letztere Ansicht sich als die richtigere erwies (s. unten), die Verb. $C_{20}H_{14}N_2O_2$ also eine Carbons. ist, war es doch nicht möglich, mit ihrer Hilfe den erwünschten Beweis zu erbringen, da einerseits sich die COOH-Gruppe aus ihr nicht entfernen liefs und andererseits das hier zu erwartende Phenobenzoflavin auch auf anderem Wege nicht rein darzustellen war. Zwar gab das nicht krystallisierbare Kondensationsprod. aus m-Phenylendiamin und Benzaldehyd nach Abspaltung von NH_3 und Oxydation einen dem Tolubenzoflavin ähnlichen Farbstoff, doch war dessen Reindarst. nicht durchführbar. Auch der Umweg über die Benzylidenverb. war hier nicht gangbar,

da aus freiem m-Phenylendiamin und Benzaldehyd direkt *Dibenzyliden-m-phenylendiamin*, $C_6H_4(N : CH \cdot C_6H_5)_2$, entstand; gelbliche, warzenförmig gruppierte Nadeln aus Ä., F. 104—105°; wl. in Lg., PAe.; unl. in W., Alkalien, sonst ll. — Die Verb. $C_{20}H_{15}N_3O_2$ läfst sich wie andere Carbonss. verestern; der *Äthylester*, $C_{22}H_{19}N_3O_2$, krystallisiert aus 50%ig. A. in Nadeln oder Tafeln vom F. 247—248°, ist leicht verseifbar und bildet mit Mineralss. Salze, welche von W. zerlegt werden. — Chlor-

VII. VIII. IX.



hydrat, $C_{22}H_{19}N_3O_2 \cdot HCl$. In A. oder Eg. mit rotgelber Farbe u. grüner Fluorescenz l. rote Nadeln oder Säulen. — Sulfat. Flache, rote Nadeln. — Die Entamidierung von VII. geschah nach Angaben von BERNTHSEN; die Ausbeute an *Akridylbenzoësäure* (IX.; BERNTHSEN, TRAUBE, LIEBIG's Ann. **224**. 45) war jedoch gering, da in grofser Menge ein braunes, amorphes Nebenprod. entstand. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2352—71. 25/9. [14/7.] Lab. f. analyt. u. techn. Chemie. Technische Hochschule. Braunschweig.) STELZNER.

St. v. Kostanecki u. **J. Tambor**, *Versuche zur Synthese von Chrysinderivaten.* Das Chrysin (1,3-Dioxyflavon) auf dem in anderen Fällen gangbaren Wege aus dem Kondensationsprod. des Phloracetophenondimethyläthers mit Benzaldehyd zu gewinnen, gelang nicht, da die Rk. zu Cumaranonderivaten führte (über ein anderes, erfolgreiches Verf. vergl. das folgende Referat). — Den *Phloracetophenontrimethyläther*, $(CH_3O)_3{}^{2,4,6}C_6H_2(COCH_3)^1$, erhält man leicht durch Einw. von Acetylchlorid auf Phloroglucintrimethyläther (aus Cotorindenrückständen) in Ggw. von sublimiertem $FeCl_3$ nach dem Verf. von NENCKI u. STOEBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1768; C. **97**. II. 479); breite, gestreifte Prismen aus verd. A.; F. 100°; lieferte beim ½-stündigen Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 110° (FRIEDLÄNDER, SCHNELL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2152; C. **97**. II. 854), *Phloracetophenondimethyläther*, $(CH_3O)_2{}^{4,6}(HO)^2C_6H_2(COCH_3)^1$, Blättchen aus verd. A. vom F. 82—83°. — Acetylverb., $C_{12}H_{14}O_5$. Gestreifte Prismen aus A.; F. 107°. — *Phloracetophenontriäthyläther*, $(C_2H_5O)_3{}^{2,4,6}C_6H_2(COCH_3)^1$, aus Phloroglucintriäthyläther (aus dem Diäthyläther von WEIDEL und POLLAK, Monatshefte f. Chemie, **18**. 354; C. **97**. II. 740), Acetylchlorid und $FeCl_3$; rhombische Täfelchen aus verd. A; F. 75°; die Verseifung mit $AlCl_3$ ergab den *Phloracetophenondiäthyläther*, $(C_2H_5O)^{4,6}(HO)^2C_6H_2(COCH_3)^1$, Nädelchen aus verd. A.; F. 85°. — *2'-Oxy-4',6'-dimethoxychalkon*, $(CH_3O)_2{}^{4,6}(HO)C_6H_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, aus Phloracetophenondimethyläther und Benzaldehyd in alkoh. NaOH; zu Rosetten vereinigte, gelbe Nadeln aus A.; F. 91—92°; konz. Schwefels. färbt die Krystalle orange und giebt eine gelbe bis hellorange Lsg. — Na-Salz. Intensiv gelbe Nadeln; dissociiert mit W. — Acetylverb., $C_{19}H_{18}O_5$. Blättchen aus A.; F. 129—130°. — Die Bromierung dieser Verb. in CS_2 ergab ein *2'-Acetoxy-4',6'-dimethoxybromchalkondibromid*, $(CH_3O)_2{}^{4,6}(CH_3CO \cdot O)^2C_6HBr(CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5)^1$; Blättchen aus viel A., die, rasch erhitzt, bei 185° schm. u. sich oberhalb dieser Temp. unter Gasentw. zers. — *1,3-Dimethoxybenzalbromcumaranon*, $(CH_3O)_2{}^{1,3}C_6HBr<{}^{O}_{CO}>C : CH \cdot C_6H_5$; Nädelchen aus viel Bzl.; F. 223°; Lsg. in konz. Schwefels. orange. — *2'-Oxy-4',6'-diäthoxychalkon*, $(C_2H_5O)_2{}^{4,6}(HO)^2C_6H_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, aus Phloracetophenondiäthyläther u. Benzaldehyd; zu Rosetten gruppierte, tiefgelbe Nadeln aus A.; F. 118—119°;

konz. Schwefels. färbt die Krystalle orange u. liefert eine gelbe Lsg. — Acetylverb., $C_{21}H_{22}O_5$. Gelbliche Tafeln aus verd. A.; F. 25°. — *2'-Acetoxy-4',6'-diäthoxybromchalkondibromid*, $(C_2H_5O)_2^{4,6}(CH_3CO\cdot O)^2C_6HBr\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr.C_6H_5$; langgestreckte Blättchen; F. 169—170° unter Gasentwickelung. — *1,3-Diäthoxybenzalbromcumaranon*, $(C_2H_5O)_2^{1,3}C_6HBr<\substack{O\\CO}>C:CH\cdot C_6H_5$, entsteht durch Zufügen von A. und 30%ig. KOH zu dem in w. Pyridin gel. Dibromid; gelbliche, kurze Nadeln aus Bzl.; F. 205°; Verhalten gegen konz. Schwefels. wie das Dimethoxyderivat. — Behufs eventueller Durchführung einer Synthese des Luteolins (1,3,3',4'-Tetraoxyflavons) wurde der Phloracetophenondimethyläther auch mit Piperonal kondensiert. — *2'-Oxy-4',6'-dimethoxy-3,4-methylendioxychalkon*, $(CH_3O)_2^{4,6}(HO)^2C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3<\substack{O\\O}>CH_2$; büschelförmige, gelbe Nadeln; F. 162—163°; wenig l. in A.; die rote Lsg. in konz. Schwefels. wird bald mifsfarbig. — Acetylprod., $C_{20}H_{18}O_7$. Blättchen aus verd. A.; F. 120—121°; ergab bei der Bromierung in $CHCl_3$ *2'-Acetoxy-4',6'-dimethoxy-3,4-methylendioxydibromchalkon*:

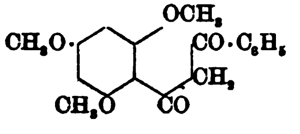
$$(CH_3O)_2^{4,6}(CH_3CO\cdot O)^2C_6HBr\cdot CO\cdot CBr:CH\cdot C_6H_3<\substack{O\\O}>CH_2.$$

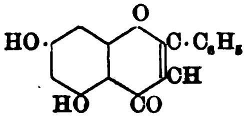
Täfelchen aus $CHCl_3$-A.; F. 168° unter Gasentw.; die Konstitution der Verb. folgt daraus, dafs sie von alkoh. KOH in *1,3-Dimethoxypiperonalbromcumaranon*:

$$(CH_3O)_2^{1,3}C_6HBr<\substack{O\\CO}>C:CH\cdot C_6H_3<\substack{O\\O}>CH_2,$$

umgewandelt wird. Gelbe, mkr. Kryställchen aus Eg. oder Pyridin-A.; F. 274°; Lsg. in konz. Schwefels. karminrot; die Pyridin-A.-Lsg. fluoresziert grün. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2260—69. 25/9. [25/7.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

T. Emilewicz, St. v. Kostanecki und **J. Tambor**, *Synthese des Chrysins*. Die Darst. des Chrysins, welche auf dem sonst für die Gewinnung von Oxyflavonen benutzbaren Wege nicht möglich war (vgl. das voranstehende Ref.), gelang leicht, als der *Phloracetophenontrimethyläther*, $(CH_3O)_3^{2,4,6}C_6H_2(COCH_3)^1$, mit Benzoësäureäthylester durch Na nach CLAISEN (LIEBIG's Ann. **291**. 52; C. **96**. I. 1193) zum *2,4,6-Trimethoxy-ω-benzoylacetophenon* (I.; gelbliche Spiefse aus verd. A.; F. 100°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rot) kondensiert und dieses mehrere Stunden mit starkem HJ

I. 

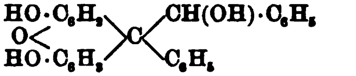
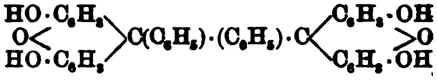
II. 

gekocht wurde. Das künstliche *Chrysin-(1,3-Dioxyflavon*; II.) schied sich wie das natürliche (PICCARD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 884. 1100; **7**. 888. 1485; **10**. 176) aus A. in hellgelben Krystallschuppen vom F. 275° ab, bei der Methylierung mit CH_3J und methylalkoh. KOH ging es in *Tectochrysin (1-Oxy-3-methoxyflavon)*, $C_{16}H_{12}O_4$, über; gelbe Nadeln aus A., bezw. grofse, schwefelgelbe Krystalle aus Bzl.; F. 163°. — Bei der Einw. von Brom auf I. entsteht ein *2,4,6-Trimethoxybrom-ω-benzoylacetophenon*, $C_{18}H_{17}BrO_5$; dicke, zu Rosetten vereinigte Nadeln aus $CHCl_3$-A.; F. 98—99°. — Am Schlufs der Abhandlung erinnern die Vff. an die grofsen Verdienste PICCARD's um die Erforschung der Farbstoffe der Pappelknospen, Chrysin und Tectin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2448—50. 25/9. [13/8.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

St. v. Kostanecki und **A. Rózycki**, *Über einige Alkyläther des 3,3',4'-Trioxycumaranons*. Aus dem Kondensationsprodukt des *Resacetophenonmonoäthyläthers*, $(C_2H_5O)^4(HO)^2C_6H_3(COCH_3)^1$, mit Piperonal erhielten EMILEWICZ u. v. KOSTANECKI

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 309; C. **99**. I. 744) das 3-Äthoxypiperonalcumaranon; in gleicher Weise bildeten sich beim Ersatz des Piperonals durch Methyl- und Äthylvanillin an Stelle eines Trioxyflavons Benzalcumaranonderivate. — *2'-Oxy-4'-äthoxy-3,4-dimethoxychalkon*, $(C_2H_5O)^4(HO)^2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OCH_3)_2^{3,4}$, aus Resacetophenonmonoäthyläther und *Methylvanillin*, $(CH_3O)_2^{3,4}C_6H_3(CHO)^1$, in alkoh. NaOH; gelbe Nadeln aus A. oder Eg., F. 124—125°; konz. Schwefels. färbt die Krystalle rot und giebt eine orange Lsg. — Na-Salz. Intensiv gelbe Nadeln. — Acetylverb., $C_{21}H_{22}O_6$. Gelbliche Nadeln aus A., F. 106°. — *Dibromid der Acetylverbindung*, $(C_2H_5O)^4(CH_3CO\cdot O)^2C_6H_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_3(OCH_3)_2^{3,4}$. Krystallpulver aus Bzl.-Lg., F. 112—114° unter Gasentwickelung. — *3-Äthoxy-3'-4'-dimethoxybenzalcumaranon*, $(C_2H_5O)^3C_6H_3{<}{}^{O}_{CO}{>}C:CH\cdot C_6H_3(OCH_3)_2^{3,4}$, aus dem Dibromid und alkoh. KOH; gelbe Nadeln aus A., F. 148—149°; Lsg. in konz. Schwefels. gelbrot; beim Kochen mit alkoh. Natriumalkoholat entstand fast ausschließlich ein alkaliunl. Harz. — *2'-Oxy-3-methoxy-4,4'-diäthoxychalkon*, $(C_2H_5O)^4(OH)^2C_6H_3.CO.CH:CH.C_6H_3(OCH_3)^3(OC_2H_5)^4$, aus Resacetophenonmonoäthyläther und *Äthylvanillin*, $(C_2H_5O)^4(CH_3O)^3C_6H_3(CHO)^1$; kurze, breite, tiefgelbe Prismen aus A., F. 121—122°; konz. Schwefels. färbt die Krystalle dunkelrot u. erzeugt eine orange Lsg. — Acetylverb., $C_{22}H_{24}O_6$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 103—104°. — *Dibromid der Acetylverbindung*, $C_{22}H_{24}O_6Br_2$. Weiße Krystallkrusten aus Ä., F. 107—108°. — *3'-Methoxy-3,4'-diäthoxybenzalcumaranon*, $(C_2H_5O)^3C_6H_3{<}{}^{O}_{CO}{>}C:CH\cdot C_6H_3(OCH_3)^3(OC_2H_5)^4$. Intensiv gelbe Nadeln aus A., F. 133—135°; Lsg. in konz. Schwefels. eosinrot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2257—60. 25/9. [25/7.] Univ.-Lab. Bern.) STELZNER.

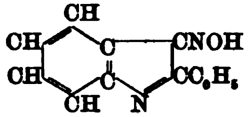
Hans v. Liebig, *Kondensation von Benzil und Benzoïn mit Resorcin.* Während JAPP und MELDRUM (Proceedings Chem. Soc. **15**. 167; C. **99**. II. 250) aus *Resorcin* und *Benzoïn* unter der Einw. 73%ig. Schwefels. ein Furfuranderivat erhielten, gewann der Vf., als er gleiche Teile $C_6H_4(OH)_2^{1,3}$ u. $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$ 6 Stdn. auf 180° erhitzte und die Schmelze mit NaOH kochte, neben einem roten Farbstoff, eine *Verbindung* $C_{26}H_{20}O_4$ der Formel I. Schmutzigweiße Nadeln aus A.; F. 134°; sll. in h. Ä., A., Bzl., Aceton, $CHCl_3$; swl. in PAe., W.; Lsg. in konz. Schwefels. erst hellgrün, dann grünlichbraun. Als die Schmelze mit NaOH erwärmt u. dann 3 Wochen sich selbst überlassen wurde, bildeten sich violettblau schimmernde Blättchen eines in h. A., Ä. oder Bzl. etwas l. Na-Salzes; aus diesem Salz wurde durch SS. eine aus viel PAe. in moosartig verzweigten Aggregaten krystallisierende Substanz abgeschieden, die in A., Ä., Bzl. mit schwach blauer Fluoreszenz lösl. ist. — Schm. man Benzoin mit Resorcin u. $ZnCl_2$, so ist das Prod. fast völlig in h. NaOH l. und scheidet, während ein grün fluoreszierender Körper in Lsg. bleibt, goldgelb schimmernde Blättchen eines Na-Salzes ab. — Erhitzt man gleiche Teile *Benzil*, $C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$, und Resorcin 12 Stdn. auf 160°, so entsteht als Hauptprodukt eine *Verbindung* $C_{38}H_{28}O_6$ der Konstitution II.: rhombische, oft nadelförmige, schmale

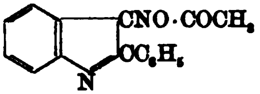
I.  II. 

Blättchen aus Bzl., bezw. eigenartig angeordnete, vier- oder sechsseitige Krystalle aus A.; F. 168°; swl. in W., PAe.; ll. in A., Ä., Aceton, h. Bzl.; l. sich in k. konz. Schwefels. langsam mit gelber, in der h. S. mit roter Farbe. Durch Kochen der Verb. $C_{38}H_{28}O_6$ mit NaOH, Fällen mit SS. u. Umkrystallisieren aus A. erhält man rhomboederähnliche Krystalle der Zus. $C_{38}H_{28}O_6 + 11\,H_2O$, die in Bzl. unl. sind u. an der Luft verwittern. — Ein Hydrat, $C_{38}H_{28}O_6 + 1^1/_2H_2O$, entsteht als Hauptprod., wenn man Benzil mit Resorcin in Ggw. von $ZnCl_2$ verschmilzt, die erhaltene

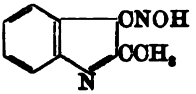
schwarze M. in NaOH l. und mit Salzs. fällt; rote Flocken; F. 114°; ll. in A., Ä., Aceton mit grüner Fluoreszenz; Lsg. in NaOH rotbraun, in sehr verd. Alkali rosarot mit grüner Fluoreszenz; swl. in W., Bzl., PAe.; färbt die tierische Faser salimrot bis braun, während sein Nitroderivat gelbe bis braune, sein Bromderivat rosarote bis rote Nuancen erzeugt. — Aus den sauren Filtraten scheiden sich langsam Nadelaggregate der Zus. $C_{88}H_{26}O_6 + 2H_2O$ aus, die, wie auch die anderen Hydrate, beim Erhitzen die wasserfreie Substanz vom F. 168° ergaben. — Aus der $ZnCl_2$-Schmelze ließ sich mittels Glycerin noch eine in alkal. Lsg. blau fluoreszierende Substanz extrahieren, die schließlich in Form brauner Flocken von noch nicht ermittelter Zus. erhalten wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2332—35. 25/9. [10/8.] WITTSTEIN'sches Lab. München.) STELZNER.

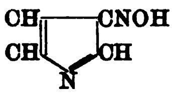
M. Spica und **F. Angeliko**, *Über einige β-Nitrosoindole.* (Vergl. S. 528.) *Nitroso-α-phenylindol* (Formel I.). B. Durch Einw. von Amylnitrit auf α-Phenylindol. Goldgelbe, glänzende Schuppen, F. 250°, vollkommen identisch mit dem von E. FISCHER als Nitroso-α-phenylindol beschriebenen Prod. *Acetylderivat* $C_{16}H_{12}N_2O_2$ (II.) B. Durch Einw. von etwas überschüssigem Essigsäureanhydrid auf Nitroso-α-phenylindol. Glänzende, rote Nadeln, F. 121°. *Benzoylderivat*, $C_{21}H_{14}N_2O_2$. B. Zu 1 g Nitrosophenylindol in 20 g 10 %ig. Sodalsg. fügt man allmählich C_6H_5COCl hinzu. Aus sd. Bzl. glänzende, stark rot gefärbte Nadeln, F. 151—152°, l. in A.,

I. 

II. 

wl. in PAe. *Nitroso-α-methylindol*, $C_9H_8N_2O$ (III.). Nach den Verss. von JACKSON, sowie von E. FISCHER führt die Einw. von HNO_2 auf α-Methylindol in saurer Lsg. zu keinen faſsbaren Prodd., doch verläuft die Rk. ziemlich glatt in alkal. Lsg. Aus absolutem A. glänzende, gelbgrüne, am Lichte sich verändernde Plättchen, F. 198° unter Zers., l. in Essigs. Zeigt saure und basische Eigenschaften, liefert aber, im Gegensatz zum Methylindol, mit Benzaldehyd keine Kondensationsprodd. Kaliumsalz $C_9H_7KN_2O$, leicht zers. Das Natriumsalz giebt mit Lsgg. von $AgNO_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$, $MgSO_4$, $CuSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $Hg(NO_3)_2$ charakteristische, im Überschuſs des Reagens meist unl. Ndd. Chlorhydrat, olivgrüne,

III. 

IV. 

krystallinische M., in W. unter teilweiser Zers. l. Bei der Reduktion von Nitroso-α-methylindol entsteht neben Zersetzungsprodd. α-Methylindol. — *Nitrosopyrrol* (IV.) wurde nur in Form seines höchst unbeständigen Natriumsalzes, eines braunen, krystallinischen Pulvers, erhalten, das mit SS. einen gelbbraunen, an der Luft sich schnell schwärzenden Nd. liefert und durch A. und Na zum Pyrrol reduziert wird. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 49—60. 2/9. [Juni.] Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab. Palermo.) ROTH.

Ed. Lippmann u. **F. Fleiſsner**, *Über die Ketone des Anthracens.* Aus Anthracen, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 erhielten die Vff. je nach den Versuchsbedingungen vorwiegend ein Di- oder Monobenzoylprodukt. — *Dibenzoylanthracen*, $C_{14}H_8(COC_6H_5)_2$. Gelbe oder braune Nadeln aus Xylol; F. oberhalb 300°; swl. in A., Bzl., $CHCl_3$; Lsg. in konz. Schwefels. violett, nach Wasserzusatz farblos. — *Mono-*

benzoylanthracen (Anthraphenon), $C_{14}H_9 \cdot COC_6H_5$. Hellgelbe Nadeln aus Bzl. oder Essigester, F. 138°; liefert mit konz. Schwefels. eine blaugrüne, gegen W. unbeständige Färbung; mit Na und viel Amylalkohol entsteht ein in Amylalkohol l. Reduktionsprod., von welchem noch zu ermitteln bleibt, ob es das Carbinol, $C_{14}H_9 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, oder das Pinakon, $(C_{14}H_9)_2C(OH) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$, ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2249—51. 25/9. [10/8.] Chem. Lab. des Prof. LIPPMANN. K. k. Univ. Wien.)

STELZNER.

Karl Garzerolli-Thurnlackh, *Zur Bildung der α-Alkylchinolin-γ-carbonsäuren*. Die genannten SS. erhält man nach der *Doebner'schen Synthese* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 277; LIEBIG's Ann. **242**. 290; C. **87**. 465. 1504; **88**. 40) bekanntlich durch allmähliche Einw. von gel. Anilinen auf Gemische von Aldehyden mit Brenztraubensäure; der Vf. glaubt, daſs hierbei unter dem Einflusse der Base aus dem Aldehyd und der S. zunächst Kondensationsprodd. $R \cdot CH : CH \cdot CH \cdot CO \cdot COOH$ entstehen, welche sich darin mit Anilin zu α-Keto-γ-anilino-γ-alkylbutterss., $R \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$, vereinigen, die durch Verlust von H_2O und H_2 weiterhin in α-Alkylchinolin-γ-carbonss. übergehen. [In gleicher Weise wäre auch die Chinaldinsynthese von DOEBNER und v. MILLER zu deuten.] — Leitet man jedoch die Synthese so, daſs man Brenztraubens. auf Benzylidenanilin, $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, einwirken läſst, so könnte, je nachdem zuerst α-Keto-γ-anilino-γ-phenylbutters., $C_6H_5 \cdot C \cdot H(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2CO \cdot COOH$, oder α-Phenylimino-γ-oxy-γ-phenylbutters., $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, entsteht, die B. von α-Phenylchinolin-γ-carbons. oder von γ-Phenylchinolin-α-carbons. erwartet werden. — Als der Vf. zur Entscheidung dieser Frage äquimolekulare Mengen Benzylidenanilin und Brenztraubens. in A. kochte, schied sich die DOEBNER'sche neutrale Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$ vom F. 225° aus, während aus der eingedampften Mutterlauge sich *α-Phenylchinolin-γ-carbonsäure*,

$$C_6H_4<\begin{matrix} C(COOH):CH \\ N\text{=====}\overset{|}{C} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

isolieren lieſs. — Daſs in A. und Bzl. (Vf., Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. Wien, **108**. 204) hauptsächlich die Verb. $C_{22}H_{18}N_2O$, in A. dagegen vorwiegend α-Phenylchinolin-γ-carbons. entsteht, erklärt der Vf. durch eine Ionenspaltung, welcher die Brenztraubens., bezw. das primäre Kondensationsprod. derselben in dem stark dissociierenden Solvens unterliegt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2274—77. 25/9. [7/8.] Prag.)

STELZNER.

Edwin S. Faust, *Beiträge zur Kenntnis der Salamanderalkaloide*. I. Über Samandarin. In Fortführung seiner früheren Unters. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **41**. 229; C. **98**. II. 1213) hat Vf. das *Samandarinsulfat* in gröſseren Mengen dargestellt. Es krystallisiert in der Regel in kleinen Krystallnadeln, die meistens büschel- oder sternförmig gruppiert sind und kein Krystallwasser enthalten. Zus.: $(C_{26}H_{40}N_2O)_2 + H_2SO_4$. Bisweilen scheidet sich auch das Sulfat in groſsen, krystallwasserhaltigen Nadeln aus. $[\alpha]_D$ = —53,69°. Durch Kochen von Samandarinsulfat mit konz. Salzs. entsteht eine blaue Färbung. Das Platinsalz verliert beim Trocknen über Schwefels. Salzs. u. geht in die Verb. $(C_{26}H_{40}N_2O)_2PtCl_4$ über. Beim Hunde wirken schon 0,0007—0,0009 g pro Kilogramm Körpergewicht tödlich. Die Erscheinungen der Samandarinvergiftung sind denen der Wutkrankheit sehr ähnlich.

II. Über das Samandaridin. Neben dem Samandarin enthält der Organismus des Feuersalamanders noch ein zweites Alkaloid, das als Sulfat, *Samandaridinsulfat*, $(C_{20}H_{31}NO)_2 + H_2SO_4$, krystallinisch erhalten wurde. Das Samandaridin scheint sich in wesentlich gröſseren Mengen als das Samandarin in den Salamandern zu finden. Es krystallisiert in rhombischen Plättchen oder Täfelchen, ist swl. in W. und A. und optisch-inaktiv. Es giebt beim Kochen mit Salzs. dieselbe Rk., wie das Samandarin. Bei der Dest. mit Zinkstaub liefert es Isochinolin. Pharmakologisch

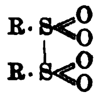
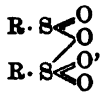
wirkt es wie Samandarinsulfat, jedoch viel schwächer. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **43**. 83—92. 14/9. Strafsburg. Lab. f. exper. Pharmakologie.) Siegfried.

J. Gadamer, *Über die ätherischen Öle und Glucoside einiger Kressenarten.* Wie der Vf. vor kurzem (Arch. der Pharm. **237**. 111; C. **99**. I. 886) gezeigt hat, enthält die Kapuzinerkresse (Tropäolum majus) als äther. Öl *Benzylsenföl*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:CS$, und als Glucosid das *Glucotropäolin*, bezw. dessen K-Salz, $KO \cdot SO_2 \cdot O \cdot C(:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot C_6H_{11}O_5 + 2H_2O$. Die gleichen Bestandteile wurden jetzt in Lepidium sativum, der Gartenkresse, nachgewiesen. In zwei anderen Kressenarten, der Brunnenkresse (Nasturtium officinale) und der Winterkresse (Barbaraea praecox), fand sich das dem Benzylsenföl homologe *Phenyläthylensenföl*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:CS$, und das Glucosid *Gluconasturtiin* in Form des K-Salzes, $KO \cdot SO_2 \cdot O \cdot C(:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot C_6H_{11}O_5 + xH_2O$. Die aus dem Glucosid abgeschiedene *Nasturtiinsäure* läfst sich nicht gut (wie bei analogen Säuren) durch das Silberammoniaksalz charakterisieren, da dieses zwar krystallisiert, aber leicht veränderlich ist; analysiert wurde hier das Ag-Salz $C_9H_9NS_2O_4Ag_2 + 2H_2O$, ein weifser Nd., der an der Luft 1 Mol. H_2O abgiebt, das zweite Mol. W. aber (wie auch das sinigrinsaure Ag) selbst über Schwefels. festhält. — Beim Schütteln mit *Natriumthiosulfat* l. sich die Ag-Salze der Nasturtiins. und ihrer Analogen klar auf; die hierbei entstehenden Na-Salze, $NaO \cdot SO_2 \cdot O \cdot C(:N \cdot R) \cdot SNa$, zerfallen aber alsbald unter B. von Na-Sulfat u. Senföl (Ber. Dtsch. chem. Ges.. **32**. 2335—41. 25/9. [12/8.]. Pharm.-chem. Inst. d. Univers. Marburg). Stelzner.

Elmer P. Kohler und **Margaret B. Mac Donald**, *Disulfone und Ketosulfone.* Sulfone der beiden Arten $R \cdot SO_2—SO_2R$ und $R \cdot CO—SO_2 \cdot R$ sind bisher noch nicht bekannt. Vff. finden eine Darstellungsmethode für Körper der ersten Art in der Einw. von Alkylsulfochloriden auf sulfinsaure Salze:

$$R \cdot SO_2Cl + R \cdot SO_2Na = NaCl + R \cdot SO_2—SO_2 \cdot R.$$

Für die entstehenden Verbb. erscheinen zunächst zwei Konstitutionen möglich:

 und 

doch weist die grofse Beständigkeit der Verbb. daraufhin, dafs dieselben wahre Disulfone von der ersten Formel sind. Nimmt man an Stelle des Sulfochlorids ein Säurechlorid, so entstehen Ketosulfone.

Di-p-tolyldisulfon, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Toluolsulfinsaures Natrium wird mit W. zu einer dicken Paste angerührt, ein Mol. Toluolsulfochlorid u. etwas Ä. zugesetzt und bis zum Verschwinden des Chlorids erwärmt. Kleine, glänzende Platten aus Bzl., F. 212° unter Zers., unl. in W. und A., wl. in Ä., l. in Chlf. und Bzl. Wird durch sd. Kalilauge langsam zers. unter B. von sulfon- oder sulfinsaurem Salz. Wird durch Kochen mit Salzs. nicht verändert. *Phenyl-p-tolyldisulfon*, $C_6H_5 \cdot SO_2—SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus Benzolsulfochlorid und Toluolsulfinat oder aus Toluolsulfochlorid und Benzolsulfinat. Von gleichen Eigenschaften, F. 166°, ll. in Chlf., zwl. in Ä., Bzl. *p-Tolyl-p-nitro-o-tolyldisulfon*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)NO_2$. Dicke Prismen aus Chlf., F. 154°. *Phenyl-p-tolylketosulfon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. 15 g Benzoylchlorid, 20 g p-toluolsulfinsaures Natrium u. 25 ccm Ä. wurden 72 Stdn. auf 110° erhitzt. Die Verb. selbst erstarrt nicht, wohl aber ihr **Hydrat** (F. 80°) u. **Alkoholat**, die beim Erwärmen mit W. und A. entstehen. Ersteres bildet Nadeln aus PAe. (Amer. Chem. J. **22**. 219—26. September. [Juni.] Bryn Mawr College.) Posner.

Elmer P. Kohler u. **Margaret B. Mac Donald**, *Die Reaktion zwischen Sulfochloriden und Metallderivaten der Ketoester.* Die Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf Natriumacetessigester verläuft ziemlich kompliziert unter B. von sulfinsaurem Natrium, Diacetbernsteinsäureester, Acetessigester, Chloracetessigester etc. Ähnlich wirkt das Chlorid auf Natriummalonester und Natriumacetylaceton ein. Das erwartete Prod., d. h. im ersteren Falle *p-Toluolsulfonacetessigester*, konnte nicht isoliert werden. Dagegen entsteht die *Natriumverbindung* desselben in kleinen Mengen bei der Einw. von p-Toluolthiosulfosäureester auf Natracetessigester:

$$C_7H_7SO_2SC_7H_7 + 2CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot COOC_2H_5 =$$
$$C_7H_7SNa + CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5 + {C_7H_7SO_2 \atop CH_3\cdot CO}>CNaCOOC_2H_5.$$

Der Hauptmenge nach entsteht aber auch hier Diacetbernsteinsäureester, und die Natriumverb. ist so unbeständig, dafs sie nicht gereinigt werden kann. Sie zerfällt in Essigsäure und Natriumtoluolsulfonessigester. Aus p-Toluolsulfochlorid und Dinatriummalonester wurde ein *Estersalz der Toluolsulfonmalonsäure*, $C_7H_7SO_2\cdot CNa<{COONa \atop COOC_2H_5}$, erhalten. Wird aus der alkoh. Lsg. mit Ä. gefällt. Beim Ansäuern der Lsg. zerfällt es analog dem vorherbeschriebenen. (Amer. Chem. J. **22**. 227—39. Sept. [Juni]. BRYN MAWR-College.) POSNER.

Physiologische Chemie.

Rudolf Kohn, *Über Wurzelausscheidungen.* Die vorliegende Abhandlung ist ein Vers., gewisse Errungenschaften der physikalischen Chemie, speziell der neuen organischen Elektrotechnik, in die Pflanzenphysiologie einzuführen. Ein erster Vers. in dieser Richtung ist von PUTZ (Jahresber. d. königl. Lyceums zu Passau **1885/86**; C. **86**. 774) schon gemacht worden. — Die allgemeine und feststehende Thatsache, dafs alle chemischen Gleichgewichtsänderungen zugleich — oder die natürliche Folge von — Ionenrkk., d. h. elektrischen Gleichgewichtsänderungen sind, kann für die Physiologie nicht genug betont werden. Es ist sicher, dafs elektrochemische Umsetzungen in keiner Zelle fehlen; es sind demnach die physiologischen Unterss. im elektrochemischen Sinne vorzunehmen.

Ein vortreffliches Beispiel für diese Anschauungen sind die sog. Ausscheidungen der Pflanzenwurzeln, welche sich durch das Auftreten von SS. in unmittelbarer Nähe der Wurzel kennzeichnen. Von diesen SS. nahm man bisher an, dafs sie durch die Wurzeln ausgeschieden würden. Dem ist nicht so. Wenn man nämlich einen Streifen Lackmuspapier zwischen zwei Zuckerrüben in den Boden eingräbt, so kann man starke Unterschiede der elektrischen Spannungsverhältnisse, je nach der Tageszeit u. Besonnung, beobachten. Mittags bei wolkenlosem Himmel bläut sich das Papier in der Mitte zwischen den Rüben u. rötet sich in unmittelbarer Berührung mit den Wurzeln, während dagegen bei nafskaltem Wetter oder bei Nacht das Bodenstück des Papiers in der Mitte zwischen den Rüben gar nicht oder nur schwach alkal. gefunden wird. Diese auffallende Erscheinung läfst sich nicht erklären, wenn man das Auftreten der SS. auf Wurzelausscheidungen zurückführt. Die Rk. beweist vielmehr, dafs die Wurzeln wie positive Elektroden im Boden wirken, indem sie, während der Assimilationstageszeit, die negativen Ionen der Bodensalze (CO_3, SO_4, Cl, NO_3 und Säurereste etwaiger sonst vorhandener SS.) anziehen und die positiven Ionen (H, K, Na, NH_4 etc.) abstofsen. — Indem Vf. in den einen Schenkel einer mit sehr verd. Lackmustinktur gefüllten U-Röhre die „sauer sezernierende“ Wurzel einer Versuchspflanze steckte, konnte er nach wenigen Minuten in dem anderen Schenkel der Röhre eine Bläuung der Tinktur beobachten und auf diese Weise das im Felde mit den

Rüben gemachte Experiment auch im Laboratorium vornehmen. (Landw. Ver.-Stat. **52.** 315—26. 8/9. Prag.) v. SODEN.

S. Jellinek und **Fr. Schiffer**, *Über einige Vergleichsuntersuchungen des spezifischen Gewichtes, des Trockenrückstandes und des Eisengehaltes im Blute.* Bei Gesunden fanden Vff. die DD. zwischen 1,060—1,065, den Trockenrückstand zu 22,26 bis 23,94% und das Eisen, mit dem Ferrometer bestimmt, zu 0,0431—0,0527%. Außerdem wurde das Blut von Menschen mit verschiedenen Krankheiten (Lues, Hemipl. sin., Chlorose, Anämie, Carcinom) untersucht. Bei den Gesunden standen die Untersuchungswerte in einer gewissen Beziehung untereinander, in den anderen Fällen bestand wohl eine Relation zwischen D. und Trockensubstanz. (Wien. klin. Wchschr. **12.** 802—5. Städt. Krankenh. Charlottenburg.) PROSKAUER.

O. Schmiedeberg, *Über die Nukleïnsäure aus der Lachsmilch.* Zur Darst. reiner Nukleïns. aus dem von MIESCHER hinterlassenen Material, welches noch mit etwas Protamin verunreinigt war, wurde das Kupferkaliverf. des Vf.'s verwendet. Dieses beruht bekanntlich auf der Löslichkeit der Kupferverbb. eiweißartiger Stoffe u. der Unlöslichkeit der Kupferverbb. anderer Stoffe in kalihaltigem A. Zur Darst. der Nukleïns. aus frischer Lachsmilch werden die Köpfe von den Schwänzen der Spermatozoen nach MIESCHER auf der Zentrifuge getrennt. Nachdem die Köpfe ferner drei- bis viermal auf der Zentrifuge mit 0,8%ig. Salzs. ausgewaschen sind, werden sie zur Einschränkung der Quellung mit etwas Kupferacetatlsg. vermischt u. weiter mit W. ausgewaschen. Die mit dem mehrfachen Volum W. angerührte M. wird mit einer reichlichen Menge konz. Kalilsg. und mit so viel konz. A. vermischt, bis ein teigartiger Nd. von nukleïnsaurem Kupferkalium entsteht. Der Nd. wird so oft in W. unter Zusatz von Kali gelöst und mit A. gefällt, bis die alkoh. Fl. nicht mehr die Biuretreaktion giebt. Zur vollständigen Entfernung des Protamins ist es nötig, schließlich den kupferarm gewordenen Nd. in W. unter Zusatz von Kalilauge zu l., die Lsg. mit Essigsäure zu neutralisieren, Kupferacetat hinzuzufügen, mit Kalilauge stark alkalisch zu machen und durch A. zu fällen. Der Nd. wird durch W. unter Neutralisation mit Essigs. und Zusatz von Kaliumacetat gelöst. Die aus dieser Lsg. durch Salzs. teigartig gefällte Nukleïns. wird in ganz verd. Kalilauge gel. und nach Neutralisation der Lsg. durch Essigs. mit Kupferchlorid gefällt. Der Nd. wird mit W., A. und wieder mit W. ausgewaschen und bei gelinder Wärme unter Zerreiben getrocknet. Aus den Analysen der Kupferverb. berechnet sich für die kupferfreien Präparate die Formel $C_{40}H_{56}N_{14}O_{16} \cdot 2P_2O_5$.

Über die Komponenten der Nukleïnsäure. Die Nukleïns. der Lachsmilch giebt bei der Zers. keine anderen Purinbasen, als Adenin und Guanin. Der nach Abzug dieser beiden Basen von der Nukleïns. bleibende hypothetische Rest wird Nukleotinphosphors. genannt:

$$\underset{\text{Nukleïnsäure}}{C_{40}H_{56}N_{14}O_{16} \cdot 2P_2O_5} - (\underset{\text{Adenin}}{C_5H_5N_5} + \underset{\text{Guanin}}{C_5H_5N_5O}) = \underset{\text{Nukleotinphosphorsäure}}{C_{30}H_{46}N_4O_{15} \cdot 2P_2O_5}.$$

Wurde nukleïnsaures Kupfer mit Adenin und Guanin in kalihaltigem W. 10 bis 15 Min. auf 40—45° erwärmt, nach dem Abkühlen mit Essigs. angesäuert, filtriert und mit Kupferchlorid versetzt, so fiel eine Verb. aus, welche reicher an Purinbasen als die ursprüngliche Nukleïns. war und dasselbe Verhalten wie die letztere zeigte. Da die aufgenommenen Purinbasen sicher nicht esterartig gebunden waren, ist wohl auch in der ursprünglichen Nukleïns. keine esterartige, sondern salzartige Bindung der Basen anzunehmen. In der hypothetischen Nukleotinphosphors. ist die Phosphors. esterartig gebunden, denn sie wird allmählich durch Erhitzen mit verd. Salzs. abgespalten. Die eine Hälfte wird leichter, die andere erst bei Einw. 10—20%ig. Salzs.

abgespalten. Verss., die Nukleotinphosphors. zu isolieren, führten vorläufig nicht zum Ziel.

Über die Melaninbildung aus Nukleïnsäure. Durch Erhitzen von Nukleïns. mit Salzs. bilden sich phosphorhaltige Melanine. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **43**. 57—83. 14/9. Strafsburg. Lab. f. exper. Pharmakologie.) SIEGFRIED.

Theodor Panzer, *Zur Kenntnis der Cerebrospinalflüssigkeit.* Die Unterss. von NAWRATZKI (Ztschr. physiol. Ch. **23**. 532; C. **97**. II. 1032) über Cerebrospinalfl. verschiedener Abstammung gaben mit den von HALLIBURTON veröffentlichten Daten keine übereinstimmenden Resultate. Vff. hatte Gelegenheit, die Unters. der Cerebrospinalfl. zweier Kinder auszuführen u. erhielt folgende Ergebnisse. Die Rk. war schwach alkal., die DD. 1,0086 u. 1,009 17; die Fll. enthielten Cholesterin, Neutralfett und Seifen; es waren nicht vorhanden Albumosen und Peptone, Enzyme und Harnstoff. Die Fl. II. enthielt eine Glucose. Daraus ist ersichtlich, dafs es Cerebrospinalfl. giebt, die, wie HALLIBURTON fand, Zucker enthalten. Die Zus. war, auf 1 l berechnet, folgende:

	I.	II.		I.	II.
Wasser	984,04	986,18	Davon Cl	4,07	—
Feste Stoffe	15,97	13,81	„ K_2O	0,29	—
Organische Substanz . .	7,34	4,23	„ Na_2O	4,35	—
Mineralsubstanz . . .	8,63	9,59	Gesamt-N	1,404	—
Davon in W. l. . . .	8,39	9,52	Gesamteiweifs . . .	5,99	0,99
„ CO_2.	0,55	—	Albumine	4,85	—
„ SO_3.	0,10	—	Globuline	1,14	—
„ P_2O_5	0,51	—			

(Wien. klin. Wchschr. **12**. 805—7. Lab. f. med. Chem. Wien.) PROSKAUER.

S. Cotton, *Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Harn; Ursprung des Acetons.* Früher hatte Vf. mitgeteilt, dafs H_2O_2 bei seiner Einw. auf Harn in der Kälte einen Teil seines Sauerstoffs verliert, sobald derselbe durch Mikroorganismen stark verunreinigt ist. Diese Rk. ist sehr empfindlich; sie läfst sich auch dazu verwenden, gewisse Mikroben von einander zu unterscheiden, da nicht alle Arten derselben die gleiche zersetzende Kraft auf H_2O_2 ausüben. — In vorliegender Abhandlung beschäftigt sich Vf. mit der Einw. von H_2O_2 auf Harn in der Wärme. Wenn man unter gewissen Bedingungen aus dem Urin das Aceton abdestilliert und den Rückstand mit H_2O_2 behandelt, so erhält man von neuem reichliche Mengen Aceton. Vf. hat über den Ursprung des Acetons nun Unterss. angestellt und kommt zu dem Schlufs, dafs das Aceton ein normales Prod. der sich beim Lebensprozefs abspielenden Vorgänge ist, sowie dies schon mehrere Autoren behauptet hatten. Es entsteht bei der Oxydation sowohl von Substanzen, wie von Citronens., Weins., Kohlehydraten und Fetten, sowie von Eiweifskörpern, physiologischen Fll., welche Vf. als ternäre u. quaternäre Substanzen bezeichnet, u. die meist Stoffe darstellen, welche der Mensch mit der Nahrung aufnimmt. Das Aceton kommt in allen Fll. des Organismus bald in gröfseren, bald in geringeren Quantitäten vor; am meisten davon enthält der Harn. Man trifft es auch an in den Respirationsgasen. Im Harn der Diabetiker ist im allgemeinen die relativ gröfsere Menge davon vorhanden, sein Überschufs ist nicht gleichbedeutend mit einem günstigen Stand der Gesundheit. Säuglinge können in gewissen Fällen ebensoviel Aceton liefern, ohne dafs ihre Gesundheit dadurch beeinträchtigt wird. Das Aceton vermindert sich unter dem Einflufs des Hungers u. vermehrt sich nach der Mahlzeit, sowie unter dem Einflufs einer alkalischen Diät. Der normale Urin kann aufser dem Aceton ketonartige Produkte enthalten, welche

unter den gleichen Bedingungen wie das Aceton Jodoform liefern. Diese letzteren bilden sich reichlich in gleicher Zeit, wie das Aceton unter der Einw. des H_2O_2, u. zwar auf Kosten der unvollkommen verbrannten organischen Abgänge. Die Benzoës. und ihre Derivate stammen ausschliefslich von den N-haltigen Nahrungsmitteln her. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 193—200. 1/9.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Just Chr. Holm, *Hansen's Reinzuchtsystem in Frankreich. Zur Kritik und Geschichte einiger Bewegungen in der Gärungstechnik.* Ein Vortrag, welchen P. E. ROUX in Lille „über die alkoh. Gärung und die Entw. der Mikrobiologie" gehalten hat, und welcher nach der Ansicht des Vf.'s die Vorstellung hervorrufen kann, dafs HANSEN's Unterss. keine Bedeutung gehabt haben, veranlafste Vf. zu einer Darlegung der Frage, auf welche Weise man sich in Frankreich dem Reinzuchtsysteme HANSEN's und der durch diese Reform hervorgerufenen Bewegung gegenübergestellt habe, und die zugleich HANSEN's Verdienste gebührend hervorhebt. (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. II. **5**. 641—52. 6/9. [Juli.] Kopenhagen.) PROSKAUER.

N. Sacharoff, *Die Demonstration der in Band 24 Nr. 18—19 des Centralblattes für Bakteriologie beschriebenen Versuche über Enzyme* (vgl. **99**. I. 131. 941). Um die Übersicht der Verss. zu erleichtern, auf welche Vf. seine neue Theorie der Enzymwirkung aufgebaut hat, führt er Photogramme vor. Diese zeigen den Einflufs der Antiseptika auf die leimlösende Wirkung des Papayotins und sollen beweisen, dafs dieselbe auf der Thätigkeit eines oxydationsfähigen und zugleich reduzierbaren Stoffes, „*Eisen- oder Bionukleïn*" genannt, beruht. Es ist möglich, durch die Wirkung des H_2O_2 das Bionukleïn vom Enzym abzuspalten u. durch Filtration zu entfernen, worauf das Enzym seine leimlösende Wirkung verliert. Daher gehört die H_2O_2 zerlegende Fähigkeit des Enzyms dem in ihm enthaltenen Bionukleïn an. Das inaktiv gewordene Enzym läfst sich durch Hinzufügen einer sehr geringen Menge des aktiven Enzyms (resp. des Bionukleïns) wieder aktiv machen.

Andere Photogramme demonstrieren den Chemismus der B. des unl. Prod. der Papayotinwirkung auf Gelatine, des sogen. *Oxyglutins*. Für die B. desselben ist mehr Sauerstoff nötig, als für die Lsg. der Gelatine. Die bei der Enzymwirkung gel. Gelatine ist ein Zwischenprod. bei der B. des Oxyglutins.

Die bei neutraler Rk. gelöste Gelatine mufs man streng von der gel. Gelatine unterscheiden, welche in Anwesenheit der Alkalien oder SS. durch die Wirkung der verd. Papayotinlsgg. sich bildet, u. welche das gel. Oxyglutin darstellt. In welchem Verhältnisse diese beiden Prodd. zu den Körpern stehen, welche unter den Namen: Glutinpepton, Protogelatose, Deuterogelatose beschrieben werden, müssen weitere Untersuchungen zeigen. (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. I. **26**. 189—94. 21/8. [8/4.] Tiflis.) PROSKAUER.

Willibald Winkler, *Untersuchungen über das Wesen der Bakterien und deren Einordnung im Pilzsystem* (Schlufs von S. 530). Vf. hat ferner das Bacterium coli für seine Unterss. verwertet und kommt nun auf Grund derselben zu dem Schlusse, dafs die Bakterien sich aus Plasmodien entwickeln. Dieselben bestehen aus einem Plasma mit distinkten Granulis und zeigen öfter amöboide Bewegungen, auch wohl kleine Vakuolen. Diese Plasmodien erzeugen Bakterien, Plasmodien, häufig gewisse Thallusgebilde (Filidien, Häute etc.) und damit in Verbindung Bakterioblasten (Teilungsplasmodien) und Sporangien. In den letzteren werden Makrosporen erzeugt. Ähnliche Gebilde (Makrocysten) gehen auch direkt aus den Plasmodien hervor. Die verschiedenen Teilungs- und Vermehrungsvorgänge scheinen mit einer Teilung und

Übertragung der Granula verknüpft zu sein. Die Bakterien reihen sich somit unmittelbar an die Myxomyceten an. Die als Involutionsformen beschriebenen unregelmäfsigen Formen der Bakterien sind regelmäfsige Stadien aus dem Entwickelungskreis der Bakterien. Die typischen Sarcinaformen entsprechen bakterioblastischen Teilungsplasmodien, und die sogen. Bakteroiden der Leguminose sind Bakterioblasten. Die Kapselbildung der Bakterien kommt durch eine vom Protoplasma ausgehende Schleimbildung zustande und bezeichnet wohl immer ein Vorstadium einer besonderen bakterioblastischen Vermehrungsweise. (Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. II. 5. 617—30. 6/9. [2/6.] K. K. Hochsch. f. Bodenkultur. Wien.) Proskauer.

H. Weigmann, *Über den Anteil der Milchsäurebakterien an der Reifung der Käse.* Die Ausführung v. Freudenreich's (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. Nr. 8; C. 99. I. 1252) veranlafsten Vf., weitere Verss. anzustellen, um seiner Auffassung von dem Vorgange der Käsereifung eine weitere Stütze zu geben. Vf. giebt vorläufig die Möglichkeit zu, dafs gewisse Milchsäurebakterien — nicht aber die spezifischen oder echten Milchsäurebakterien — sich bei der Reifung des Emmenthalerkäses — u. nur dieses oder von Käsen mit gleich hoher Nachwärmung — beteiligen. Er weist aber, wie schon früher, auch jetzt darauf hin, dafs die wesentlichen Käsereifer auch beim Emmenthalerkäse andere Bakterien sein müssen, und zwar solche aus der Familie der sogen. Buttersäurebakterien, vielleicht auch der Tyrothrixarten. Ein solches Bakterium, das Paraplectrum foetidum, hat Vf. kennen gelernt und glaubt annehmen zu dürfen, dafs die meisten der hierher gehörigen Organismen Anaërobe sind, ohne dies verallgemeinern zu wollen. Er bringt ein Beispiel, dafs auch bei Hartkäsen die Reifung, in der Hauptsache wenigstens, nicht von Milchsäurebakterien vollführt wird. Die Beteiligung der Milchsäurebakterien an der Käsereifung wird sicher um so mehr zurücktreten gegenüber dem Anteil anderer Bakterien, je mehr der Käse den charakteristischen Käsegeruch besitzt.

Laboratoriumsverss. stützen die vom Vf. schon früher über die Käsereifung ausgesprochene Theorie, welche dahin geht, dafs den Milchsäurebakterien eine wichtige Rolle bei der Käsereifung insofern zukommt, als sie den Boden für die eigentlichen Käsereifungspilze vorbereiten durch Schaffung eines sauren Nährbodens, dafs die S. dann durch alkalisierende Bakterien oder säureverzehrende Pilze bis zu dem Grade wenigstens beseitigt wird, dafs sie dem Wachstum der eigentlichen Käsereifer nicht mehr hinderlich ist. Ob die Säuerung des Materials als Vorstufe der eigentlichen Reifung absolut nötig ist, bleibt dahingestellt, jedenfalls ist sie nicht zu vermeiden. In solchen Käsen, bei denen der Bruch sehr wasserreich sein mufs, also bei den Weichkäsen, versucht man ja auch die Säuremenge möglichst hintanzuhalten, vermutlich damit die übrigen Pilze und Bakterien im Wachstum mitkommen. Hier wird dann die S. der Milchsäurebakterien schon bald durch die Gegenwirkung der anderen Pilze und Bakterien unwirksam gemacht, so dafs die Überwucherung der letzteren, resp. der Käsebakterien möglich ist. Für diese Anschauung teilt Vf. Laboratoriumsverss. mit.

Sicher wirken alle in der Milch enthaltenen Bakterien zusammen, jede Gattung und Art in ihrer Weise, teilweise auch symbiotisch und metabiotisch arbeitend: Die Säuerungsbakterien, deren Thätigkeit zuerst zum Ausdruck kommt, den sauren Nährboden bereitend; die Mycelpilze und sicher auch die in der Milch so reichlich und in den verschiedensten Varietäten auftretenden Kolibakterien, die Milchs. abstumpfend oder verzehrend und dabei selbst peptonisierend und geschmackbildend; die Bakterien von der Art des Paraplectum u. des Clostridium, den eigentlichen Käsegeruch und -geschmack hervorrufend. Selbstverständlich kommt auf das Mischungsverhältnis der einzelnen Kategorien viel an. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. 630—41. 6/9. [26/6.] Vers.-Stat. f. Molkereiw. Kiel.) Proskauer.

V. Omeliansky, *Magnesiagipsplatten als neues festes Substrat für die Kultur der Nitrifikationsorganismen.* Bei Fortsetzung seiner Unterss. über die verschiedenen Verff. zur Züchtung der Nitrifikationsmikroben auf festen Nährböden fand Vf. eine neue Methode, welche hinsichtlich des Nitritbildners vorzügliche Resultate lieferte. Vf. verwendete nämlich Gipsplatten, die mit der für die Züchtung des Nitritbildners notwendigen, mineralischen Lsg. durchtränkt sind. Die Zus. dieser Lsg. ist folgende: Kaliumphosphat 1 g, $MgSO_4$ 0,5 g, $(NH_4)_2SO_4$ 2 g, NaCl 2 g, $FeSO_4$ 0,4 g in 1 l W. Der Lsg. wird als Base gewöhnlich kohlensaure Magnesia im Überschufs zugesetzt. Da die letztere jedoch unl. ist, wurde dieselbe dem Gips beigemengt. Die Fähigkeit dieses Gemenges, nach Wasserzusatz zu erstarren, geht selbst bei einem Gehalt von 10% kohlensaurer Magnesia nicht verloren. Man bereitet ein vollkommen gleichmäfsiges Gemenge von Gips u. $MgCO_3$ (1%) und setzt demselben unter beständigem Rühren W. bis zur Konsistenz sauren Rahmes zu, giefst es auf Glasplatten aus, glättet die Oberfläche und bringt die M. in PETRI-Schalen oder Reagensgläschen. Die Sterilisierung findet bei 120° statt, wobei die Platte meist den gröfsten Teil der Fl. aufsaugt. Um diese wieder zu ersetzen, fügt man eine sterilisierte Lsg. von gleicher Zus. zu. Nach dem Impfen mit flüssiger Kultur hält man im Thermostaten bei 25—30°. Vf. beschreibt die Art u. Weise, wie die Kolonien auf solchen Platten aufzutreten pflegen. Auch der Nitratbildner scheint befähigt zu sein, auf Gipsplatten zu wachsen; letztere kann man voraussichtlich durch Platten aus unglasiertem Thon ersetzen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **5**. 652—55. 6/9. [16/6.] Kais. Inst. exp. Med. St. Petersburg.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Lode, *Weitere Studien über die Sterilisierung des Wassers durch Zusatz von Chlorkalk* (vgl. Z. Hyg. **16**. 149; C. **94**. I. 688; Z. Hyg. **20**. 227; C. **95**. II. 898; Arch. Hyg. **24**. 236; C. **95**. II. 1002). Vf. hat die von TRAUBE angegebene Sterilisierungsmethode von Trinkw. mittels Chlorkalk, welche von BASSENGE u. gleichzeitig von ihm modifiziert wurde, weiter bearbeitet, um das Verf. zugleich für die Keimfreimachung gröfserer Wasserquanten anwendbar zu gestalten, u. um die bisher durch das Verf. herbeigeführte Trübung des W. zu beseitigen. Seine eingehenden Verss., die praktisch ausprobiert wurden, führten ihn dazu, folgende Vorschrift dafür zu geben: Man wägt pro Liter W. 0,15 g käuflichen, trockenen Chlorkalk ab u. verreibt diesen mit möglichst wenig W. (1 g Chlorkalk mit etwa 1 ccm W.) zu einem dünnflüssigen Brei in einer Reibschale, bei gröfserem Betriebe in einer Holz- oder Thonschale von entsprechendem Inhalte. Dann trägt man den Brei, stets gut umrührend, in das zu desinfizierende W. und setzt sogleich die entsprechende Menge Salzs. hinzu, welche Vf. tabellarisch angiebt. Nach einer halben Stunde ist Klärung und Desinfektion vollzogen, worauf pro Liter 0,3 g Na_2SO_3 zugesetzt werden. Das Verf. kostet pro Kubikmeter W. ca. 32 Pfennige (16 Kreuzer öst. Währ.). (Hygien. Rdsch. **9**. 859 bis 874. 15/8. Hyg. Inst. Innsbruck.) PROSKAUER.

Gebek, *Die Reinigung von städtischen Abwässern durch das Ferozon-Polaritverfahren.* Vf. hat im Auftrage der Stadt Cottbus das Verf. in zwei englischen Städten, Huddersfield u. Royton bei Manchester besichtigt. Die internationale Reinigungsgesellschaft zu London, der das Verf. in England patentiert ist, giebt über die beiden Stoffe Ferozon u. Polarit umfangreiche, vielversprechende Beschreibungen, aus denen jedoch die Natur der Stoffe nicht klar hervorgeht. Nach Vf.'s Analyse ist *Ferozon*, auch Ferrozon geschrieben, nichts anderes, als technische schwefelsaure Thonerde mit einem geringen Gehalte an Eisensulfat oder umgekehrt, enthält aufserdem 15% Sand und erdige Bestandteile. *Polarit* scheint ein Eisencarbonat irgend

welcher Art zu sein oder der in England im Steinkohlengebirge in großer Mächtigkeit vorkommende Kohleneisenstein. In größeren Stücken zeigen sich Quarzadern, was für ein natürliches Vorkommen spricht. Bei zwei Analysen des Vf.'s bestand Polarit aus 57,6% Fe_2O_3, 11,3% $MgCO_3$, 3,4% $CaCO_3$, 1,9% Glühverlust, 27,6% in HCl unl. Teile und 67,0% Fe_2O_3, 4,8% $MgCO_3$, 6,1% $CaCO_3$, 4,2% Glühverlust, 18,3% in HCl unl. Teile.

Die vom Vf. in beiden Städten selbst entnommenen und untersuchten Proben gaben folgende Zahlen:

In 1 l sind enthalten:	Rohe Stadtjauche		Durch Ferozon gereinigtes Wasser		Durch Polarit geklärte Wässer	
	Huddersfield. Milligramme	Royton. Milligramme	Huddersfield. Milligramme	Royton. Milligramme	Huddersfield. Milligramme	Royton. Milligramme
Suspendierte Teile	512	980	34	84	25	0
Hiervon organisch	266	760	28	32	10	0
Gelöste feste Stoffe . . .	948	726	780	650	630	604
Davon:						
Organische Substanzen . .	222	232	160	130	82	124
Organischer Stickstoff . .	3,4	3,9	1,6	3,4	1,4	3,5
Ammoniak	12,3	47,8	12,0	· 38	11,1	36,0
Salpeters. u. salpetrige S.	0	0	0	0	0	0

Hiernach leistet das Verf. nichts besonderes und hat nur die Wirkung einer Reinigung mit schwefelsaurer Thonerde und Eisen. Der Polarit hat keinen anderen Zweck, als den der Filtration. In England selbst hat man in den letzten Jahren mit dem Verf. sehr schlechte Erfahrungen gemacht, so daß seine Weitereinführung wohl endgültig aufgegeben wird.

Die Stadt Cottbus will nach Vf.'s Vorschlag ihre Stadtwässer mit schwefelsaurer Thonerde versetzen, entschlammen u. zur vollständigen Reinigung durch natürlichen Erdboden filtrieren. (Z. öffent. Ch. 5. 354—59. 30/8. [17/7.] Cottbus.) Woy.

Bechhold, *Untersuchungen an dem Klärbeckenschlamm zu Frankfurt a. M.* Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unters. wie folgt zusammen: 1. Der Klärbeckenschlamm enthält ein leicht verseifbares Gemisch von Fetten und freien Fettss.; ein Teil der letzteren ist an Basen gebunden. 2. Abgelagerte Schlammproben aus dem Schlammbecken wiesen einen Fettgehalt von 2,27% auf, von denen 27,8% an Basen gebundene Fettss. waren. 3. Der frische, den Kammern entnommene Schlamm zeigt einen Gesamtfettgehalt (einschließlich gebundener Fettss.), der je nach der Entnahmestelle und der Zeit der Entnahme 3,38—26,79% beträgt. 4. Der an der Wasseroberfläche der Kammern flottierende Schaum enthält bis 80,29% Fett (einschließlich gebundener Fettss.). 5. Die größte Menge des von den Sielwässern mitgeführten Fettes setzt sich von der Mitte bis zum Ende der Klärkammern nieder, während der Schlamm der Einlaufgallerie einen relativ geringen Fettgehalt aufweist. 6. Unter Zugrundelegung der Probenahmeergebnisse vom Mai bis Juli 1893 wurden im Jahre 1893 etwa 698 476 kg Fett von den Frankfurter Sielwässern weggeschwemmt; das ergiebt auf den Kopf der Bevölkerung etwa 3,58 kg pro Jahr (aus Seife, unverdautem Fett, Spühlicht etc.). 7. Die an Basen gebundenen Fettss. werden successive und erst bei Zusatz größerer Säuremengen (35—50 Gewichtsprozente) vollständig frei. Die zugesetzte Schwefels. dürfte sich zunächst mit dem Kalk, weitere Mengen mit Aluminium

und Eisen verbinden. 8. Das Eisen ist in dem Schlamm als Oxydul enthalten. 9. Das in dem Klärbeckenschlamm aufgehäufte Fett wird binnen wenigen Monaten bis auf einen kleinen Bruchteil durch die Thätigkeit von Mikroorganismen vernichtet (wahrscheinlich zu CO_2 oxydiert), und zwar findet diese Aufzehrung vollständiger im Dunklen und bei Sommertemperatur, als im Hellen und bei Wintertemperatur statt. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 849—54. 5/9. Frankfurt a/M.) WOY.

Analytische Chemie.

F. Zetsche, *Zur Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser.* Gegenüber der Mitteilung von MUTSCHLER (S. 225) hält Vf. die WINKLER'sche Methode immer noch für die weitaus praktischste. Zu dieser sind nötig eine den auszuführenden Bestimmungen gleiche Anzahl Flaschen von 250—300 ccm Inhalt, der genau auszumessen ist, ferner eine gesättigte Manganosulfatlsg. oder eine Lsg. von 80 g Manganochlorid zu 100 ccm, die doppelte Menge KJ-NaOH (48 g NaOH, 15 g KJ mit W. auf 100 ccm) u. die fünffache Menge konz. HCl, schliefslich drei Pipetten zu 1—2 und 5 ccm. In den Flaschen sind 10—15 kleine Porzellanperlen, deren Vol. berücksichtigt ist.

Vf. benutzt Glasstöpselflaschen, füllt sie bis zum Überlaufen mit dem W., läfst 1 ccm der Manganlsg. am Boden der Flasche einlaufen, ebenso 2 ccm der Lauge, schliefst die Flasche, ohne dafs Luftblasen zurückbleiben, und schüttelt kräftig um. Sobald sich der braune Nd. von Manganoxydhydrat angesetzt hat, läfst man schnell 5 ccm HCl zu, schliefst und schüttelt wieder um. Hat sich der Nd. völlig gelöst, so spült man den Flascheninhalt in ein Becherglas über und titriert das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{100}$ n. Thiosulfat. Bei der Berechnung hat man die zugesetzten 3 ccm vom Flascheninhalte abzuziehen, nicht dagegen die 5 ccm der HCl. Durch das Öffnen der Flasche entsteht kein Fehler, die Menge des mitzuführenden Gepäckes ist wesentlich geringer, als bei dem Verf. von MUTSCHLER. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **2**. 696—97. September. Dresden.) WOY.

F. W. Dafert, *Zur Bewertung des Thomasschlackenmehles.* Vf. hat früher (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. **2**. 55) den Bedenken Ausdruck gegeben, welche gegen die Anwendung der sogen. „Citratlöslichkeit“ als Mafs für den landwirtschaftlichen Wert einer Thomasschlacke sprechen, und machte zugleich auf die Unzukömmlichkeiten aufmerksam, die in analytischer Beziehung mit dem Verkaufe der Thomasschlacke auf Grund ihres Gehaltes an „citratlöslicher P_2O_5“ verbunden sind. Vf. hat es unternommen, zu untersuchen, ob die „citratlösliche P_2O_5“ überhaupt ein analytisch fester Begriff ist, und behandelt diese Frage an der Hand von Analysen, die während vier Jahren gemacht worden sind. Trotzdem im allgemeinen die zahlreich als Beweise für seine Ansicht angeführten Analysen mit den Kontrollwerten annähernd übereinstimmen, glaubt Verfasser dennoch, dafs von einer Sicherheit der Untersuchungsergebnisse nicht die Rede sein kann, da nicht selten an einem Orte übereinstimmend ein bis 3% höherer Gehalt an citratlöslicher P_2O_5 gefunden wurde, als an dem anderen. Die Bestimmung hängt aufser von der Geschicklichkeit und Gewissenhaftigkeit des Arbeitenden noch von anderen, und zwar unkontrollierbaren Umständen ab. Auf Grund seiner Erfahrungen glaubt daher Vf. einer analytischen Methode einen praktischen Wert nicht zuerkennen zu dürfen, sobald ihre Ausführung Anforderungen an die persönliche Geschicklichkeit stellt, welchen selbst der geschulteste Analytiker nicht gewachsen ist. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. **2**. 467—76. August.) PROSK.

Armand Dezsö Herzfelder, *Untersuchungen über die Thomasschlacke.* 1. Beiträge zur Konstitution der Thomasschlacke. Vf. legte sich die Frage vor,

in welcher ll. Verb. die P_2O_5 in der Thomasschlacke vorhanden sei. Zur Beantwortung dieser Frage war es notwendig, den Verlauf des Prozesses, der sich bei der Behandlung der Schlacke mit der WAGNER'schen Citratlsg. abspielt, aufzudecken. Hierzu war es erstens nötig, die lösende Kraft der WAGNER'schen Lsg. zu messen, desgleichen das Verhältnis derselben zur Citronens. und zum citronens. Ammon bei verschiedener Konzentration. Ferner mußte der Einfluß der Zeitdauer des Ausschüttelns, wie jener der gegenseitigen Mengenverhältnisse der Substanzen auf die lösende Kraft der Citronens., resp. des citronens. Ammons, u. auf die WAGNER'sche Lsg. bestimmt werden. Zur Lsg. dieses ersten Teils der Frage sind früher (vgl. Z. f. angew. Ch. **1897**. Heft 3) mit reinem Tricalciumphosphat Verss. angestellt worden. — Zweitens mußte die Löslichkeit der Thomasschlacke in Citronens., citronensaurem Ammon, sowie in anderen schwachen verd. SS. bestimmt u. der Einfluß untersucht werden, den der eine oder andere in der Schlacke vorhandene Körper auf die Löslichkeit ausübt. — Drittens war die Frage zu erwägen, inwieweit die Resultate der verschiedenen Phosphorsäurebestimmungsmethoden bei den benutzten Thomasschlacken übereinstimmen. Als Ergebnis seiner diesbezüglichen Unterss. stellte Vf. fest, daß die citratlösl. Phosphors. der Thomasschlacke in Form von *Tricalciumphosphat* vorhanden ist. — 2. Einiges über WAGNER's Methode zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasschlacken. Die Fehler und Mängel dieser Methode werden auf Grund obiger Unters. besprochen. (Landw. Ver.-Stat. **52**. 291—314. 8/9. Budapest.) v. SODEN.

Randolph Bolling, *Die Haltbarkeit des Hübl'schen Reagens.* Vf. bestimmt die Veränderlichkeit des Reagens, das er durch Lösen von 25 g Jod und 30 g Quecksilberchlorid in 1 l 90%igem, bezw. absolutem A. darstellt. Er findet, daß die Veränderung immer stattfindet, daß sie aber bedeutend geringer wird, wenn man absoluten A. anwendet und das Reagens im Dunkeln aufbewahrt. Die Feststellung des Titers vor dem Gebrauch ist immer nötig. (Amer. Chem. J. **22**. 213—14. Sept. [Juni 1898]. Univ. Virginia.) POSNER.

Ludwig von Áldor, *Über den Nachweis der Albumosen im Harn und über die enterogene Albumosurie.* Vf. ist bei seinen Unterss. zu der Ansicht gelangt, daß, abgesehen von der SALKOWSKI'schen Methode, alle übrigen Verff. zum Nachweis der Albumose im Harn nicht nur langwierig sind, sondern daß sie auch reichliche Gelegenheit zur B. der Albumosen auf künstlichem Wege geben. Sie besitzen außerdem noch andere Fehlerquellen, welche das Resultat beeinträchtigen. Vf. führt den Nachweis der Albumosen wie folgt: 6—10 ccm Harn werden in einem Röhrchen mit 1—2 Tropfen Salzs. angesäuert und mit 5%iger Phosphorwolframsäurelsg. so lange versetzt, bis damit kein Nd. mehr entsteht. Die nach kurzem Zentrifugieren geklärte Fl. wird vom Nd. abgegossen, der Nd. mit einigen Kubikzentimetern absolutem A. geschüttelt und die Fl. wieder zentrifugiert. Die alkoh. Fl. zeigt, je nach dem Urobilingehalt des Harnes, eine verschiedene intensiv gelbliche Verfärbung, bei an Urobilin reicheren Harnen eine fast ebenso schöne grünliche Fluorescenz, wie man sie mit der Chlorzinkprobe bekommt. Das Schütteln und Zentrifugieren mit A. wird so lange fortgesetzt, bis der A. und Nd. farblos bleiben. Schließlich wird der vom A. getrennte Nd. in W. suspendiert und konz. Natronlauge zugefügt, worauf eine blaue Färbung entsteht, welche übrigens infolge starken Schüttelns mit der Luft verschwindet, so daß man das Kupfersulfat zu einer vollständig farblosen Fl. zusetzt. Bei an künstlichem Albumoseharn angestellten Unterss. konnte Vf. noch 0,2‰ Albumose genügend sicher nachweisen. Bei seinen mitgeteilten klinischen Unterss. betrachtete er das Resultat nur dann als positiv, wenn bei der Biuretrk. ein schönes Rosa auftrat. Die Methode bezieht sich nur auf eiweißfreie Harne; bei eiweiß-

haltigen soll man nicht durch Kochen, sondern durch Trichloressigs. das Eiweiſs entfernen. Vf. hat nach dieser Methode bei 53 Kranken Untersuchungen ausgeführt. (Berl. klin. Wchschr. **36**. 764—67. 785—87. Sept. [30/1.*] Verein f. inn. Med. Lab. pathol. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

E. Prior, *Über die Grenze der Nachweisbarkeit von Malzsurrogaten im Bier.* Der sich in den Vereinbarungen der freien Vereinigung baierischer Vertreter der angewandten Chemie vom Jahre 1885 findende Satz: „Wird eine erhebliche Menge des Malzes durch Stärkezucker oder andere stickstoffarme Surrogate ersetzt, so sinkt der Stickstoffgehalt des Bierextraktes unter 0,65%", ist bei der Neubearbeitung vom Vf. dahin abgeändert worden, daſs auf Mitverwendung von Malzsurrogaten mit Sicherheit geschlossen werden könne, wenn der Stickstoffgehalt im Extraktrest unter 0,9% liegt. Um hinsichtlich der Wirkung eines Zusatzes von Malzsurrogaten klar zu sehen, hat Vf. eine Reihe von Verss. mit reinen und mit solchen Malzwürzen angestellt, bei denen das Malz mit 10 u. 20% Kartoffelstärke, bezw. Reis versetzt worden war. Aus den erhaltenen Versuchsergebnissen zieht Vf. folgende Schlüsse:

1. Die Verzuckerungsdauer wird durch Stärke- und Reiszusatz erhöht; bei 20% Stärkezusatz war nach Verlauf einer Stunde noch Erythrodextrin nachweisbar. 2. Der Gehalt des unvergorenen Extraktes an Maltose und reduzierenden Achroodextrinen nimmt bei Ersatz des Malzes durch 10% Stärke oder Reis nicht, hingegen bei Ersatz durch 20% Stärke oder Reis etwas zu. 3. Der Stickstoffgehalt im Extrakt der unvergorenen Würze wird durch Ersatz von 10% Stärke schon merklich, durch 20% aber um mehr als die Hälfte herabgesetzt. Reiszusatz von 10 u. 20% erniedrigt den Stickstoffgehalt des unvergorenen Würzeextraktes nicht. 4. Der Vergärungsgrad des Bieres wird durch 10% Stärkezusatz etwas, durch 20% schon merklich erniedrigt, während Zusätze von Reis eine geringe Erhöhung bedingen. 5. Der Gehalt des Bierextraktes an Maltose u. reduzierenden Achroodextrinen erfährt sowohl durch Stärke- als Reiszusatz eine Erhöhung, durch ersteren jedoch bedeutend mehr, als durch letzteren. 6. Der Stickstoffgehalt des Bierextraktes sinkt selbst durch einen Zusatz von 20% Stärke nur wenig unter 1%, jedoch nicht unter 0,9% herunter. Zusätze von Reis erhöhen den Stickstoffgehalt des Bierextraktes. 7. Die in den Vereinbarungen angenommene unterste Grenzzahl von 0,9% für den Extrakt reiner Malzbiere wird daher nur in ganz besonderen Fällen, vielleicht bei äuſserst nieder vergorenen, unter Mitverwendung von stickstofffreien Stärkepräparaten bereiteten Surrogatbieren für den Nachweis des Surrogatzusatzes Anhaltspunkte liefern, da nur in solchen Bieren der Stickstoffgehalt des Extraktes unter 0,9% sinken dürfte. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **2**. 697—701. Sept. Vortrag auf der 18. Jahresversammlung der freien Vereinigung pp. zu Würzburg.) WOY.

A. Bömer, *Über den Nachweis von Sesamöl.* Vorläufige Mitteilung (unter Mitwirkung von **K. Winter**). Aus dem unverseifbaren Anteile des Sesamöls sind bisher von VILLAVECCHIA und FABRIS drei Körper abgeschieden worden, Phytosterin, Sesamin und ein rotes Öl, das der Träger der BAUDOUIN'schen Rk. ist. Vf. hat das *Sesamin*, näher studiert. Es wird zusammen mit dem Phytosterin durch Ausschütteln der alkoholhaltigen wss. Seifenlsg. mit Ä. erhalten, es ist sll. in Chlf., schwieriger in Ä. und PAe. 100 ccm Lösungsmittel lösen bei 20° Ä.: 1,015 g, PAe.: 0,070 g, A.: 0,265 g Sesamin. Die Schwerlöslichkeit in Ä. ermöglicht die leichte Trennung von Phytosterin. Man läſst den unverseifbaren Teil des Sesamöls aus A. auskrystallisieren und behandelt die von der Mutterlauge befreite Krystallmasse mit kleinen Mengen Ä., bis dieser farblos bleibt, u. der Rückstand Phytosterinkrystalle nicht mehr aufweist. Zur Unterscheidung der Krystalle dient ihr Verhalten gegen ein unter Abkühlung hergestellten Gemisch von gleichen Teilen Essigsäureanhydrid

und konz. Schwefels. Im trockenen Krystallgemisch bleibt Phytosterin unverändert, Sesamin färbt sich nach Zusatz von 2—3 Tropfen des Säuregemisches u. Mikr. braungrün, dann blaugrün, schließlich dunkel kirschrot bis rotblau.

Sesamin ist farblos, krystallisiert in rundlichen Krystallen mit unregelmäßiger Begrenzung oder meist in großen Nadeln, die sich u. Mikr. vielfach als aus aneinander gereihten kleinen Krystallen bestehend erweisen. F. 120—122°, Ggw. von Phytosterin drückt den F. bis auf 110—112°. Die Lsgg. des Sesamins sind rechtsdrehend, die alkoh. Lsg. wird durch konz. Schwefels. klar rotblau (violett) gefärbt. Sesamin ist sehr wenig reaktionsfähig, eine Veresterung gelang nicht, es ist im Sesamöl zu 0,2—0,5°/₀ enthalten.

Setzt man zu einer Lsg. von Sesamin in Chlf. konz. Schwefels., so bleibt die Chloroformschicht farblos, die S. färbt sich kirschrot bis blau. Die Färbung ist auch bei Zusatz von W. sehr beständig, A. scheidet den Farbstoff allmählich in Flocken ab, während die S. farblos wird.

Aus dem roten Öl konnte der die Baudouin'sche Rk. verursachende Körper nicht isoliert werden. Dieser Körper wird durch Tierkohle sowohl der Mutterlauge von der Phytosterin- u. Sesamindarstellung, wie auch dem Sesamöl direkt entzogen. Durch Ä. aus der Tierkohle wieder extrahiert, stellt er eine hellbraune bis rotbraune, bei gewöhnlicher Temperatur harzige M. dar, welche die Baudouin'sche Rk. noch in einer Verdünnung von 1:500000 deutlich giebt. Läßt man Sesamöl längere Zeit (8 Tage) auf dem Wasserbade stehen, so verschwindet der die Rk. gebende Körper, weshalb bei der Unters. von Margarine auf Sesamöl nicht unnötig langes und hohes Erhitzen zu empfehlen ist. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. **2**. 705—9. September. Vortrag auf der 18. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angew. Chem. zu Würzburg.) Woy.

E. Spaeth, *Einige Mitteilungen aus der Praxis.* 1. *Über gefälschten Gries.* Vf. hat mehrfach Gries beobachtet, der eine gelbere Farbe zeigte, die durch dem Griese fremde und beigemengte gelbe Körnchen bedingt war, um ihm das Aussehen des teureren französischen Grieses zu geben. Der Zusatz bestand aus gemahlenen Leguminosen, entweder Abfällen der Erbsenschälfabriken oder zerkleinerten Felderbsen und Feldwicken. Denselben Zweck verfolgt ein Zusatz von Maisgries oder künstliche Färbung. Gegen derartige Täuschungsverss. müßte entschieden Verwahrung eingelegt werden.

2. *Über gefärbte Erbsen.* Nicht selten wurden ganz unnatürlich stark gelb gefärbte Erbsen vorgefunden, die durch Teerfarbstoffe aufgefärbt waren. Dieses Färben ist ebenfalls eine Ungehörigkeit, die nicht durchgelassen werden sollte.

3. *Über gefälschte Himbeersäfte.* Himbeersäfte enthielten statt 65—70°/₀ Trockensubstanz, wie sie reine, nach dem deutschen Arzneibuch hergestellte Säfte haben, nur 45—58°/₀, dazu noch 0,35—1 g Salicyls. auf 1 kg Saft. Der Gehalt an zuckerfreiem Extrakt beträgt bei reinem Safte 1,3—1,5 g; diese Zahl soll jedoch noch durch Verss. festgelegt werden. Die Säfte waren übermäßig verdünnt, die konservierende Wirkung des Zuckers aber durch Salicyls. ersetzt. Vf. bestimmt die Salicyls. im Himbeersaft wie folgt: 50—100 ccm des dreifach verd. Himbeersaftes werden nach dem Ansäuern mit etwas Schwefels. zweimal mit je 75 ccm Ä. in einem Scheidetrichter tüchtig ausgeschüttelt, die vereinigten äth. Lsgg. zur Reinigung mit sd. W., der Ä. aus dem Wasserbade langsam abdestilliert, der Rückstand mit wasserfreiem Ä. aufgenommen, in ein gewogenes Kölbchen filtriert, der Ä. in gleicher Weise abdestilliert, das Kölbchen einige Stunden über Schwefels. stehen gelassen.

4. *Über den Nachweis von Neutralisationsmitteln im Biere.* Die Methode, eine stattgehabte Neutralisation des Bieres dadurch nachzuweisen, daß man die flüchtige S. mit Wasserdämpfen erst direkt, dann nach Zusatz von Phosphors. destilliert, kann

nicht richtige Resultate geben. Einesteils werden die gebildeten essigsauren Alkalien durch saure Phosphate und Milchs. allein schon zersetzt, andererseits bei der ersten Dest. die freie Essigs. nicht vollständig übergetrieben. Als eine sehr sichere u. einfache Vorprobe, ob Neutralisationsmittel zugesetzt wurden, erweist sich die Bestimmung der Alkalität der Asche, die bei normalem Bier für 100 ccm 0,2—0,3 ccm n. S. beträgt. Bei größerer Alkalität muſs die umständliche Methode (Forsch.-Ber. über Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **2.** 303; C. **95.** II. 1090) zum quantitativen Nachweis angewendet werden. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. **2.** 715—21. Sept. Erlangen. Vortrag auf der 18. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie zu Würzburg.) Woy.

E. Beckmann, *Über die Bestimmung des Fuselgehaltes alkoholischer Flüssigkeiten. Nach Versuchen mit* **H. Brüggemann.** Vf. benutzt die Rk. zwischen Alkoholen u. salpetriger S., welche zur B. stickstoffhaltiger Ester führt, deren Stickstoffgehalt bequem quantitativ zu bestimmen ist. Trotz des groſsen Unterschiedes im Kp. von Amylnitrit, Kp. 99°, und dem von Äthylnitrit, Kp. 16°, ist es geboten, den Amylalkohol erst von der groſsen Menge Äthylalkohol zu befreien. 50 ccm des Branntweins, der nötigenfalls verd. wird, werden unter Abkühlen mit 30 g reinen, gekörnten $CaCl_2$ versetzt und diese Lsg. nacheinander 15 Minuten mit 30 ccm und zweimal 10 und 5 Minuten mit je 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt, der CCl_4 dann 5 Minuten mit 25 ccm W. Kommen, wie bei Branntweinen, wasserlöslichere Alkohole in Betracht, so wird das Waschw. nach Zusatz von 15 g $CaCl_2$ zweimal 5 Minuten mit je der Hälfte des angewandten CCl_4 durchgeschüttelt. Die Wassertrübung des CCl_4 wird durch geglühtes Na_2SO_4 beseitigt.

Zur Erzeugung der Nitrite leitet man in die CCl_4-Lsg. an einem Rückfluſskühler durch ein seitliches Rohr salpetrige S. ein, die im Kipp'schen App. aus Natriumnitrit und verd. Schwefels. entwickelt u. durch konz. Schwefels. getrocknet wird. Es wird $^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbade unter Einleiten von salpetriger S. erwärmt, ohne daſs CCl_4 siedet, dann leitet man trockene CO_2 durch, siedet kurz auf, bläst den Rückfluſskühler mit trockener Luft aus und läſst im CO_2-Strom erkalten.

Die Nitrite werden nunmehr durch Eisenchlorür zersetzt und das entwickelte NO volumetrisch bestimmt, wozu der App. von Schulze-Tiemann dient, nur wird das Füllrohr bis auf den Boden verlängert und das Gasableitungsrohr zunächst aufwärts gebogen zur Zurückhaltung des CCl_4 durch einen Kühler geführt. Die Gefahr, daſs durch Reduktion der salpetrigen S. auch Stickoxydul und Stickstoff gebildet werden könnten, ist bei dem niedrigen Kp. des CCl_4 sehr gering und für die Ergebnisse nicht bedenklich. Nach Reduktion des NO auf 760 mm Druck und 0° erhält man den Amylalkohol durch Multiplikation der gefundenen Kubikzentimeter NO mit 0,003 94.

Bei Verss. mit Äthylalkohol, dem bestimmte Mengen Amylalkohol zugesetzt waren, wurden 96,4—99,8°/₀ des letzteren wiedergefunden, und zwar gleichgültig, ob vorher noch eine Dest. stattgefunden hatte oder nicht. Verss. mit reinem Alkohol gaben höchstens 0,49 ccm Gas = 0,002 g Amylalkohol.

Bei Anwendung der Methode auf Trinkbranntweine, Kognak, Arak, Rum, war festzustellen, ob die Rk. mit salpetriger S. durch Ester beeinfluſst wird, was nicht der Fall ist. Reines Äthylacetat und Amylacetat gaben für sich keine bemerkenswerten Mengen Nitrit, noch beeinfluſsten sie die Bestimmung des Amylalkohols in alkoh. Lsg., so daſs man in der salpetrigen S. ein Mittel hat, die freien Alkohole und nach der Verseifung die gebunden gewesenen getrennt zu bestimmen. Die Unters. garantiert echter Trinkbranntweine, für deren Herkunft und Alter völlige Garantie gegeben war, zeigte einen beträchtlichen Gehalt an Fuselöl, so daſs ein solcher für die echten Trinkbranntweine sogar charakteristisch, von Herkunft und

Alter aber nicht allzu sehr abhängig zu sein scheint. Die Esterss. sind nur zu ganz unbedeutendem Teile mit dem Fuselöl verestert. Beide Momente könnten sich vielleicht zur Beurteilung der Echtheit brauchbar erweisen, wozu jedoch erst weitere Erfahrungen gesammelt werden müssen. Es wurde gefunden:

Bezeichnung	Marke, Alter und Bezugsquelle.	D_{15}.	In 100 ccm sind enthalten: Pro Prozent A. aus D. des Dest.	Freie S. Gramme	Estersäure Gramme	Höhere Alkohole ohne Dest.	Höhere Alkohole noch mit NaOH	Extrakt	Mineralstoffe
Kognak	Französ. „Hencessy" ganz alt . . . . (Segnitz & Co.)	0,9349	43,79	0,039	0,111	0,208	0,206	0,618	0,013
„	Franz. „Hencessy" 1878 (Segnitz & Co.)	0,9250	44,99	0,027	0,068	0,203	0,200	0,543	0,016
„	„ „ 1887 (Segnitz & Co.)	0,9233	45,65	0,024	0,053	0,230	0,226	0,412	0,008
„	„ „ 1893 (Segnitz & Co.)	0,9166	46,96	0,024	0,105	0,183	0,184	0,438	0,008
„	„ „ 1896 (Segnitz & Co.)	0,9159	47,14	0,018	0,075	0,189	0,185	0,409	0,009
„	Kalifornisch. „Walden" 1874 . . . . . (Segnitz & Co.)	0,9179	47,07	0,038	0,110	0,195	0,191	0,536	0,019
Arak	Batavia „O. G. K." . (Segnitz & Co.)	0,9140	—	0,078	0,125	0,224	0,223	—	—
„	Batavia „Mandarinen" Brems & Co. . . .	0,9150	—	0,0782	0,283	0,210	0,207	—	—
Rum	Jamaica (Segnitz & Co.)	0,8653	66,24	0,051	0,337	0,265	0,261	0,715	0,0075
„	Jamaica (Segnitz & Co.)	0,8768	61,82	0,087	0,275	0,259	0,253	0,802	0,0078
„	Jamaica Schimmel & Co.	0,8638	65,72	0,102	0,518	0,278	0,270	—	—

(Z. Unters. Nahr.-Genußm. 2. 709—14. September. Leipzig. Lab. f. angew. Chemie. Vortrag auf der 18. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angew. Chem. zu Würzburg.) Woy.

Technische Chemie.

Omeis, *Über die Verwendung von Stärkezucker zur Herstellung von Kognak.* Auf der Kreisversuchsstation Würzburg sind vor einiger Zeit mehrer Proben Kognak untersucht worden, die mit Stärkezuckersirup hergestellt waren. Sie hatten folgende Zus.: 42,74 g A. in 100 ccm, 1,005 g Extrakt, 0,40 g Zucker, Rohrzucker nicht vorhanden, 0,360 g Dextrin, 0,010 g Mineralstoffe, 0,0093 g S. als Essigs. berechnet, Polarisation direkt +2,10° Wild im 200 mm-Rohr, nach der Inversion +2,10°, nach der Vergärung +1,38°. Nach Vf.'s Erfahrungen kann man wohl oft eine direkte, durch Rohrzucker bedingte Rechtsdrehung bei Kognakproben beobachten, nicht aber eine merkliche Rechtsdrehung des Vergärungsrückstandes. Obige Proben müssen also eine Zugabe von Stärkezuckersirup erfahren haben. Ein solcher Zusatz ist gleichviel in welcher Menge, zu beanstanden, da durch diesen Zusatz in den Kognak außer Zucker noch Stoffe gelangen, die demselben fremd sind. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. 2. 703—4. Sept. Vortrag auf der 18. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie zu Würzburg.) Woy.

R. Kunz, *Über Citronensäure enthaltende Weine.* In Proben mit der Bezeichnung wie „Weinkomposition", „Weinsubstanz", „Weinessenz" wurden neben freier Weins. große Mengen Citronens. aufgefunden. Hierdurch veranlaßt, wurde auch dem Vorkommen von Citronens. in Weinen größere Aufmerksamkeit geschenkt und thatsächlich zahlreiche Weine mit Citronens. angetroffen, namentlich italienische Weine. Es ergiebt sich hieraus die Notwendigkeit, fortan jeden Wein auf Citronens. zu untersuchen.

Als Vorunters. empfiehlt sich das Verf. von DENIGÈS (Bull. Soc. de pharm. de Bordeaux **1898**. 33; C. **98**. II. 134). 10 ccm Wein werden mit 1 g PbO_2 u. 2 ccm Quecksilberlsg. (5 g HgO, 20 ccm konz. Schwefels. und 100 ccm W.) versetzt, geschüttelt, filtriert, zum Filtrate tropfenweise eine 2%ige $KMnO_4$-Lsg. gegeben, bis die Farbe beim Erwärmen stehen bleibt. Normaler Wein giebt nur eine leichte Trübung, citronensäurehaltiger einen starken Nd.

Sicher und ganz einwandfrei gelingt der Nachweis der Citronens. im Wein nach folgendem Verf.: 50 ccm Wein werden mit 5 ccm einer 20%igen Bleiacetatlsg. versetzt, der Nd. mit Saugpumpe abfiltriert, gründlich gewaschen, mit 50 ccm W. gut angerührt, durch 3 ccm einer 20%igen Lsg. von kryst. Na_2S entbleit, die dabei gewöhnlich entstehende Trübung durch etwas Essigs. geklärt, das klare Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit möglichst wenig W. in ein kleines Becherglas gebracht, mit NH_3 vorsichtig ammoniakalisch gemacht, das doppelte Volum Chlorammonlsg. zugesetzt, die vorhandene Weins. durch $CaCl_2$ gefällt, am besten nach tüchtigem Reiben über Nacht stehen gelassen. Kocht man jetzt das Filtrat längere Zeit, so scheidet sich die Citronens. als Calciumcitrat aus. Oder man fällt das letzte Filtrat mit A., l. den Nd. in wenig HCl, macht mit NH_3 vorsichtig alkal. und kocht. U. Mikr. bildet das Calciumcitrat wetzsteinförmige Einzelkrystalle oder Aggregate, die auf der Seite liegend garbenförmig sind, auch vielstrahlige Sternchen, Calciumtartrat dagegen Prismen, des rhombischen Systems. Unter 25 Weinen hatten 13 große Mengen von Citronens. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. **2**. 692—94. Sept. K. k. allgem. Unters.-Anstalt für Lebensmittel. Wien.) WOY.

R. Duchemin, *Über die Acetonöle.* Veranlaßt durch die Mitteilungen von A. und P. BUISINE (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 561; C. **99**. I. 861) hat Vf. verschiedene, durch Dest. von Holzkalk dargestellte Acetonöle untersucht und festgestellt, daß dieselben eine sehr veränderliche Zus. haben. Diese Verschiedenheit in der Zus. kommt von der verschiedenen Zus. des Holzkalks und von dem mehr oder weniger eingehenden Auswaschungen desselben her. Die Acetonöle sind nicht immer reich an Methylisopropylketon und Methylpropylketon. Sie können davon Spuren und andererseits bis zu 50% unter 90° sd. Anteile, d. h. im wesentlichen Methyläthylketon enthalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 798—800. 5/9.) HESSE.

G. Mercator, *Silberkeim- oder Subhaloidtheorie.* Der Vf., ein Vertreter der Subhaloidtheorie, führt einige Verss., resp. Beobachtungen an, welche mit den Ansichten der Silberkeimtheoretiker (vergl. ABEGG, Arch. f. wiss. Photogr. **1**. 15; C. **99**. I. 649 u. **99**. II. 275) nicht vereinbar seien. — In dem Umstande, daß der Lichteindruck einer Bromsilberschicht durch Behandlung mit Bromkaliumlösung verschwindet, während ein fixiertes Negativ dabei keine Veränderung erfährt, sieht der Vf. eine Stütze für die Subhaloidtheorie. (? Ref.) — Die Verwischung des Lichteindruckes tritt nicht nur bei Einw. von HNO_3 ein, sondern auch durch andere SS., in denen Ag nicht l. ist. — Die verschiedene Empfindlichkeit wird bewirkt durch Wirkung von Agentien, welche Br aufnehmen, wodurch ein unbeständiges System erzeugt wird, welches durch Reduktionsmittel in Metall übergeht. — Die Beobachtungen ABNEY's, daß beim Entwickeln einer belichteten Emulsionsschicht, welche mit einer unbelichteten übergossen ist, in der oberen Schicht ein kräftigeres Bild giebt, sind als „Bildübertragung" bekannt und auch ohne die Mitwirkung von Silberkeimen zu verstehen; vielmehr sprechen die Ergebnisse von Versuchen mit Kollodiumplatten, welche mit Cyaninblau gefärbt sind, dagegen. Die Vorstellungen ABEGG's über das Wandern und Anlegen des reduzierten Silbers an vorhandene Silberkeime hält der Vf. nicht für begründet und zweifelt an der Existenz der nicht sichtbaren Silberkeime, wel ein gut fixiertes Albuminbild, welches vergilbt, ein Verbindung enthalten muß, wel-

che in Fixiernatronlösung nicht l. ist. Dies trifft aber für metallisches Silber nicht zu. (Arch. f. wiss. Photogr. 1. 199—205. 6/9. [21/5.].) BÖTTGER.

V. J. Ragosin, *Die rationelle Destillation und Verarbeitung von Roherdölen verschiedener Provenienz.* (Übersetzt von S. AISINMAN.) (Schlufs von S. 545.) Vorteilhafter als mit Wasserdampf ist die Behandlung der Erdöle mit Benzindämpfen, und zwar wegen des Lösungsvermögens des Bzn., das dem Wasserdampf fehlt. Die Erdöle können mit Bzn. ohne Zers. bis zur Trockene destilliert werden; zurück bleiben die von HOLDE und BENEDIKT als Asphaltene beschriebenen Peche. Letztere, D. ca. 1,1, F. ca. 100° haben braune Farbe, muscheligen Bruch, sind spröde, lassen sich zu Pulver verreiben, zerfallen über 300° in Kohlenstoff und Wasserstoff, und bilden beim mäfsigen Erwärmen mit Schwefel H_2S und Kohlenstoff. Bei der Dest. mit Benzindämpfen mufs jedoch ein bestimmtes Minimum von Bzn. angewandt werden, damit das überdestillierende Dampfgemenge aus noch gespannten Benzindämpfen mit schweren Öldämpfen ohne jede Spannung genügenden Druck zum Verlassen des App. behält. Ferner hat man zu berücksichtigen, dafs die dephlegmierenden Dämpfe, besonders der leichteren Fll., einen Teil des Bzn. zurückhalten, während die Bzn.-Dämpfe wiederum die Dämpfe der leichteren Fll. mitreifsen. Vf. beschreibt dann eingehend den von ihm konstruierten Apparat zur rationellen Verarbeitung von Roherdölen, der bereits in Ungarn im Betriebe ist, und je nach den Eigenschaften des Rohmateriales, sowie der zu erzielenden Destillate eingerichtet werden kann. Vf. giebt auch noch nähere Zahlen an über die Leistungsfähigkeit des App., Kosten und Aussichten des Betriebes, besonders hinsichtlich russischer Verhältnisse.

Aus allen seinen Verss., sowie theoretischen Betrachtungen über die Erdölveränderung folgert Vf., dafs aus jedem frisch erbohrten, schweren Erdöl, sowie aus jedem schweren Rückstand eines leichten Erdöles sich unbedingt gewinnen lassen:

1. Harte Erdölpeche, die ein wertvolles Material repräsentieren.
2. Ozokerite, falls diese nicht bereits bei der Bewegung im Erdinneren sich in Paraffin umgewandelt haben.
3. Paraffin.
4. Schmieröle, wenn das Erdöl ein primäres ist, und
5. läfst sich der Rest, mit Ausnahme der bereits abdestillierten üblichen Prodd. in Petroleum oder pechfreien Masut überführen. (Die erhaltenen Petroldestillate, D. 0,75—0,85, haben einen etwas höheren Flammpunkt als der der Kernfraktion.)

Mehr und mehr wird man sich mit der Aufarbeitung der schweren Erdöle befassen, und demzufolge wird auch die Verarbeitung der Roherdöle vom Orte ihrer Gewinnung in die Absatzgebiete verlegt und den technisch vorgeschrittenen Ländern überlassen werden müssen. Augenblicklich herrscht in der russischen Erdölindustrie das ungesunde Streben, mehr Rückstände, als Petroleum zu gewinnen; bei dem steigenden Preis des Erdöles und dem sinkenden der Kohle, wird die Verarbeitung der Erdöle in Rufsland sich stets unrentabler gestalten, und wird es sich am zweckmäfsigsten daher nur mit dem Absatze des Rohmateriales begnügen. (Chem. Rev. Fett u. Harz-Ind. 6. 161—66. 1/9.) ROTH.

L. Eger, *Die Destillationsprodukte des Erdöles in ihrer Verwendung als Leuchtöl.* (Forts. von S. 545.) Dieser Teil der Abhandlung bringt eine Tabelle IIe betreffend „gewöhnliches amerikanisches Brennpetroleum, geringste Qualität" mit näheren Erläuterungen. (Forts. folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 6. 166—68. 1/9.) ROTH.

U. Alvisi, *Experimentelle Untersuchungen über neue Explosions- und Detonationsstoffe. III. Mitteilung.* Vergl. Seite 548. Verfasser hebt die Vorzüge seiner

Pulvergemische gegenüber NOBEL's explosives hervor und teilt dann die Ergebnisse der Verss. mit verschiedenen Pulversorten einzelner Fabriken mit, doch lassen sich diese auszugsweise nicht wiedergeben. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 64—81. 2/9. [30/6.] Rom.) ROTH.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Apparate. **P. Weiſsgerber**, Lauterbach, Oberhessen, *Pipette.* In dem Rohr der Pipette ist ein Kolben angeordnet, der für eine bestimmte, von der Pipette aufzunehmende Flüssigkeitsmenge eingestellt werden kann. Der Kolben ist mit einem Schwimmerventil ausgestattet, das sich mit der aufsteigenden Flüssigkeit hebt und die Durchbohrung des Kolbens verschlieſst, so daſs jeweilig nur eine der Kolbenstellung entsprechende Flüssigkeitsmenge von der Pipette aufgenommen wird. (Patentbl. **20**. 597. DRP. 103421. 22/1. 98.)

A. Blezinger, Duisburg, *Reinigungsvorrichtung für Prelldrähte an Apparaten zur Entfernung feuchter Substanzen aus Gasen.* Der Apparat dient dazu, um von sogenannten Prelldrähten, welche den Zweck haben, den den Gasen anhaftenden Staub zurückzuhalten, letzteren zu entfernen. Derselbe besteht aus einer durchlochten Platte, durch welche die betreffenden Drähte hindurchgesteckt sind. Entweder kann die ganze Platte gegen die Drähte verschoben werden, oder die Drähte können einzeln oder in Gruppen an Handgriffen durch die gelochte Platte hochgezogen werden, so daſs der Schmutz von der Platte abgestreift wird und in zusammenhängender Masse von derselben niederfällt. (Patentbl. **20**. 570. DRP. 103579. 5/3. 98.)

Fabrik feuerfester und säurefester Produkte, Vallendar a. Rh., *Füllung für Abdampf- und Kondensationstürme.* Die Füllung für Abdampf- und Kondensationstürme gestattet, daſs die zu verdampfende Fl. den entgegenströmenden Gasen eine möglichst groſse Oberfläche darbietet. Die Füllkörper, welche je nach Bedürfnis aus Thon, Cement, Silber oder Platin hergestellt sein können, erhalten die Form flacher Abdampfschalen. Diese Schalen sind an ihrem oberen Rande mit mehreren Auskerbungen versehen, welche durch an den Seitenwänden der Schalen angebrachte kleine Kanäle mit an der Bodenfläche derselben befindlichen Rinnen kommunizieren. Bei der Füllung genannter Türme werden diese Schalen gegen einander versetzt, d. h. so über einander angeordnet, daſs die Flüssigkeit aus dem oberen Teil der Schalen durch die Auskerbungen und kleinen Kanäle in die Rinnen der Bodenflächen und von da in die nächstfolgenden Schalen läuft, wodurch erreicht wird, daſs sowohl die Schalenoberfläche als auch Seiten- und Bodenfläche für die Verdampfung und Kondensation in Benutzung genommen wird. (Patentbl. **20**. 588. DRP. 103771. 20/11. 97.)

Max Kaempff, Labiau, *Speise- und Transportvorrichtung für körnige und pulverförmige Stoffe.* (Patentbl. **20**. 623. DRP. 103796. 4/2. 98.)

A. Kossel, Marburg a. L., *Absetzzentrifuge.* Die Zentrifuge soll dazu dienen, bei chemischen Arbeiten aus Fll. Ndd. abzusondern. Sie ist so eingerichtet, daſs die Gefäſse, welche die die Fl. enthaltenden Glasbehälter aufnehmen, mit ihrer Längsaxe nicht radial, sondern tangential zur Umdrehungsaxe angeordnet sind, wodurch die gröſste Ausnutzung des günstigsten Zentrifugierraumes erreicht wird. — Um dies bewerkstelligen zu können, ohne ein Zerbrechen der Glasbehälter befürchten zu müssen, ist als Lagerkörper für die Aufnahmegefäſse ein Zentrifugenkranz angeordnet, welchem der Boden der Gefäſse genau angepaſst ist, so daſs letztere beim Gange der Zentrifuge an dem Kranze Anlage und Stützung finden. Damit diese Anlage allmählich und nicht mit Stoſs erfolgt, sind die Aufnahmegefäſse an Zapfen in passenden Ein-

schnitten des Lagerkörpers aufgehängt, und zwar liegen diese Zapfen auf Stiften von Federn auf, welche der Fliehkraft beim Zentrifugieren entgegenwirken, so daſs ein allmähliches Anlegen der Aufnahmegefäſse an den Lagerkörperkranz erfolgen muſs. (Patentbl. **20.** 648. DRP. 104170. 31/3. 98.)

Kälteerzeugung, **A. Freundlich**, Düsseldorf, *Vorrichtung zum Auffangen und Fortleiten des Schmelzwassers von Kühlrohren.* (Patentbl. **20.** 554. DRP. 103456. 31/7. 98.)

Georg Niemeyer, Hamburg, *Wärmeaustauschvorrichtung.* (Patentbl. **20.** 628. DRP. 103616. 16/8. 98.)

Julius Buchholz, Hannover, *Eisauflagerboden für Kühlräume.* (Patentbl. **20.** 589. DRP. 103648. 30/4. 98.)

Alph. Levy, Colmar i. E., *Wärmeaustauschvorrichtung mit konzentrisch in einander angeordneten Rohren.* (Patentbl. **20.** 650. DRP. 103948. 29/4. 98.)

Ed. Sackhoff, Berlin, *Kühlraum.* Die Luft wird in den an der Decke des Raumes angeordneten Eisbehältern abgekühlt und gelangt dann durch einen oder mehrere schräg nach unten führende an den Eisbehälter unmittelbar angeschlossene Luftkanäle nach der gegenüberliegenden Seite des Bodens des Kühlraumes. Hierdurch wird ein guter Luftumlauf erzielt. (Patentbl. **20.** 628. DRP. 104046. 26/6. 98.)

Jean Baptiste Marie Pierre Henri Roslin d'Ivry, Paris, *Tragbare Kälteerzeugungsvorrichtung.* (Patentbl. **20.** 694. DRP. 104398. 14/12. 98.)

Trockenvorrichtungen. **F. Aug. Schulz**, Halle a. S., *Röhrentrockner.* (Patentbl. **20.** 708. DRP. 101913. 22/4. 98.)

Möller & Pfeifer, Berlin, *Zellentrommel für Trockenapparate.* (Patentbl. **20.** 568. DRP. 103144. 21/7. 97.)

Wirth & Co., Frankfurt a. M., *Trommeltrockenvorrichtung.* (Patenbl. **20.** 624. DRP. 103145. 25/6. 98.)

Gewerkschaft Roddergrube und Gruhl'sches Braunkohlen- und Brikettwerk, Brühl b. Köln a. Rh., *Verfahren zur Zurückhaltung des Kohlenstaubes beim Trocknen.* Um die Staubverwehungen bei Trockenvorrichtungen für Kohlenklein zu beseitigen, verläſst der Wrasenstrom nicht mehr, wie bisher üblich, da, wo sich getrocknete Kohle befindet und Staub aufgewirbelt wird, den App., sondern wird vielmehr gezwungen, den App. in einer der Bewegung des grubenfeuchten Kohlenkleins entgegengesetzten Richtung zu durchziehen und denselben erst in der Nähe oder an der Eintrittsstelle der frisch aufgegebenen Kohle zu verlassen. Dabei werden die Staubteilchen von dem feuchten Kohlenklein selbst aufgenommen und so aus dem Wrasen abgeschieden, der staubfrei entweicht. (Patentbl. **20.** 644. DRP. 103371. 27/2. 96.)

Desinfektion. **Ludwig Adler u. S. J. Arnheim**, Berlin, *Verfahren, Abfallstoffe unschädlich zu machen.* Die flüssigen Bestandteile der Abfallstoffe werden unterhalb des Verbrennungsrostes aufgefangen und in einen geschlossenen Behälter geführt, um daselbst der Wirkung desinfizierender oder Ndd. bildender Chemikalien ausgesetzt zu werden. Die derartig behandelte Fl. gelangt schlieſslich durch Filter in völlig unschädlichem Zustande ins Freie. Die Filterkörper bestehen aus brennbarer Masse. Ihr Gehäuse ist oberhalb des Verbrennungsofens angebracht, so daſs die Filterkörper mit den von ihnen zurückgehaltenen Stoffen durch einfaches Ausstoſsen auf den Verbrennungsrost befördert werden können. (Patentbl. **20.** 594. DRP. 103068. 20/10. 98.)

Schluſs der Redaktion: den 25. Sept. 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 16. 18. Oktober.

Apparate.

Christ. Kob und Co., *Verbesserter Soxhlet'scher Rückflufskühler aus Glas.* Der Kühler (Fig. 36) wirkt als Doppelkühler, er ist in Verb. mit dem KURBATOW'schen Extraktionsapp. dargestellt. Verff. haben das Prinzip der doppelten Kühlung für den gewöhnlichen Ablaufkühler durch Einschmelzen einer Kugelröhre innerhalb des Ablaufrohres angewendet. Bei gleicher Wirkung können Ablaufrohre von bedeutend geringerer Länge angewendet werden. Beide Kühler sind durch die Firma zu beziehen. (Z. anal. Ch. **38**. 442—43. August. Stützerbach.) WOY.

W. Lenz, *Ein billiger Korkbohrer-Schärfer.* Vf. bedient sich zum Schärfen der Korkbohrrohre aus Messing seit Jahren mit bestem Erfolge einer gewöhnlichen Schere. Der spitze Schenkel wird so weit als möglich in das Rohr eingeführt, die Schere locker geschlossen, der zweite Schenkel gegen das zu schärfende Ende des Korkbohrers ohne besonderen Druck angelegt und das Rohr gedreht. (Z. anal. Ch. **38**. 443—44. August. [Juli.] Wiesbaden.) WOY.

Otto Bleier und **Leopold Kohn**, *Über ein allgemein verwendbares Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Druck.* Das nachstehend beschriebene Verf. soll dazu dienen, möglichst leicht und bequem, dabei mit gebotener Genauigkeit das Mol.-Gew. aller vergasbaren Körper bei beliebigem Druck zu bestimmen. Vff. beschreiben die verschiedenen früheren Verff., insbesondere das von SCHALL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 100; **22**. 140; **23**. 919. 1701; C. **88**. 317; **89**. I. 305; **90**. I. 892. II. 134; J. pr. Chem. **45**. 134; **50**. 88; C. **92**. I. 577; **94**. II. 401). Die konsequente Durchführung des von SCHALL angegebenen Prinzips, ist das neue Verf. der Vff. Dasselbe beruht auf der Grundlage, dafs äquimolekulare Mengen verschiedener Substanzen unter den gleichen Bedingungen d. h. in dem gleichen Raume und bei der gleichen Temperatur vergast, die gleiche Druckänderung hervorbringen. Diese Grundlage ist nichts anderes, als ein anderer Ausdruck des bekannten Gesetzes: das Mol.-Gew. jeglicher Substanz in Gasform übt im gleichen Volum bei derselben Temperatur den gleichen Druck aus.

Unter Verwertung dieses Prinzips und der Beachtung der sog. Konstanten des Apparates für eine Temperatur, d. h. derjenigen Druckveränderung, die das Milligramm-Molekelgewicht jeglicher Substanzen in dem App. bei bestimmter Temperatur vergast hervorbringt, ermitteln die Verff. das Mol.-Gew. in irgendeiner Substanz nach der Formel: $m = \frac{q}{p} \cdot c$, in welcher q das eingeführte Gewicht der Substanz, p die durch das Vergasen dieser Substanz erfolgte Druckerhöhung, und c die Konstante des Apparates für die Versuchstemperatur bedeutet. Die Richtigkeit der Gleichung beruht auf einer Voraussetzung, durch welche auch die Konstante definiert ist, nämlich darauf, dafs die Konstante und die Druckerhöhung sich stets auf dieselben Verhältnisse beziehen, dafs stets die Best. des Mol.-Gew. in demselben Vol. u. bei derselben Temperatur erfolgt.

Zur Erreichung dieses Zieles haben Vff. den in Fig. 37 abgebildeten App. konstruiert. Die in einem V. Meyer'schen Heizmantel (Durchmesser 50—60 mm) befindliche starkwandige Birne *A* ist mit dem Differenzialmanometer *B* durch das Verbindungsrohr *C* verbunden. Der untere Teil der Birne hat einen äußeren Durchm. von 35—38 mm u. ist 28—30 cm lang; der Stiel ist 32 cm lang und hat eine innere Weite von 5—6 mm. Der obere Teil der Birne ist mittels dickwandigen Kautschukschlauchs mit dem mit Fallvorrichtung versehenen Kopfstück verbunden. Das horizontale Ableitungsstück ist kapillar, desgl. das Dreiwegrohr *C*, welches zur Pumpe und zum Manometer führt. Mittels des Differenzialmanometers *B* (90 cm hoch) kann das Hg auf Marke *a* eingestellt werden. Hierdurch wird es ermöglicht, daß die

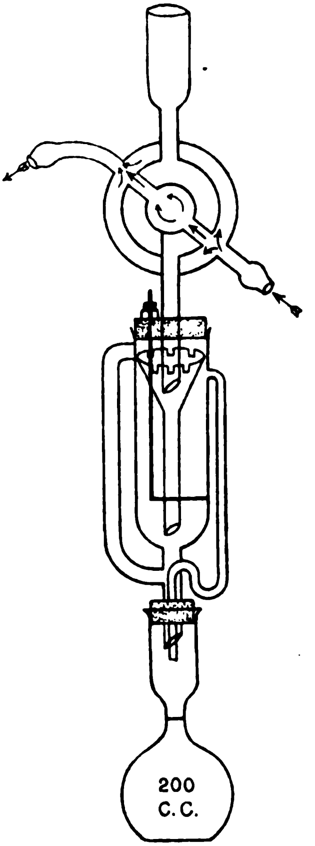


Fig. 36.

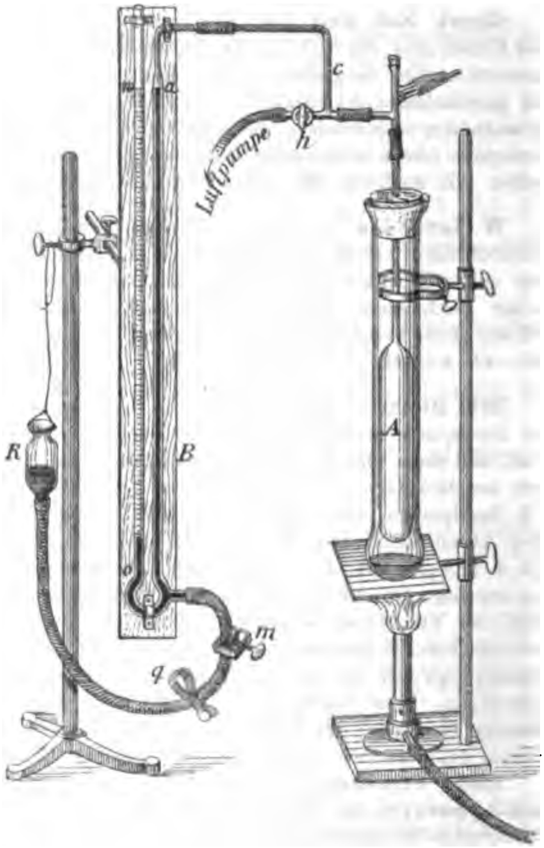


Fig. 37.

Bestimmung stets bei konst. Vol. vorgenommen wird. Der Inhalt des Rohrsystems zwischen Kopf der Birne und dem Manometer beträgt nur 2 ccm. Die Substanz wird in den App. in kleinen, mit Glasstopfen versehenen Glasfläschchen eingebracht. Der Stopfen des Gläschens ist mit einem Kopfe versehen und kann deshalb mittels des Glasstabes der Fallvorrichtung zurückgehalten werden, so daß das geöffnete Fläschchen in den Verdampfungsraum einfällt, worauf man den Stopfen nachfallen läßt.

Die Ausführung der Bestimmung erfolgt in der Weise, dafs nach Einbringung der Substanz in den Warteraum, die Birne bis zum Stopfen angeheizt und dann der Apparat auf beliebigen Druck evakuiert wird. Nach dem Schliefsen des Hahnes *h* wird das Hg auf *a* eingestellt und der Stand im linken Schenkel abgelesen. Derselbe bleibt unverändert, bis die Substanz eingelassen wird. Dieselbe verdampft schnell (1 Minute), und die erzeugte Druckzunahme wird gemessen, indem man das Hg wieder auf *a* einstellt und im linken Schenkel abliest. Die Differenz vor und nach der Verdampfung ergiebt dann die Druckerhöhung *p*.

Die Konstanten des Apparates. Vff. beschreiben ausführlicher, wie man zur Kenntnis derselben gelangt. Die Konstante ist bei Anwendung des gleichen App. nur eine Funktion der Temperatur, d. h. vom Kp. der Heizfl. abhängig. Der App. hat daher eine „Wasser“-Konstante, „Anilin“-Konstante etc. Für Apparate gleicher Dimension haben die von den Vff. ermittelten Konstanten Geltung. Die gewählten Dimensionen (275 ccm Heizraum, 12 ccm nicht geheizter Aufsenraum) haben sich bewährt u. sind daher möglichst beizubehalten. Erst eine Differenz von 3 ccm würde die Resultate der Best. des Mol.-Gew. um 1% verändern.

Die Konstanten wurden auf drei verschiedenen Wegen ermittelt: 1. theoretisch aus dem Vol. des App. und der Versuchstemperatur; 2. empirisch aus einer Anzahl von Versuchen; 3. durch Kombination der empirischen Ermittelung mit der theoretischen Berechnung. Nach diesen Methoden (Näheres vergl. Original) wurden folgende Konstanten festgestellt:

Tabelle der Konstanten.

(Werte in Millimetern Quecksilberdruck.)

Heizflüssigkeit	Kp.	Kp. in absol. Zählung	Mitteltemperatur (in Rechnung zu ziehen)	Theoretisch berechnet	Empirisch bestimmt	Aus der empirisch gefundenen Konstante ermittelt, und zwar		
						aus W.	aus Xylol	aus Anilin
Benzol	80	353	347,8	75,91 u. 75,44	— —	75,15	75,07	75,35
Wasser . . .	100	373	367,5	79,98 u. 79,66	79,5 —	79,5	79,33	79,62
Toluol	110	383	377,6	82,02 u. 81,90	81,87 u. 82,97	81,52	81,45	81,75
Xylol	140	413	406,8	88,07 u. 88,24	87,83 u. 88,99	87,93	87,93	88,17
Cymol	175	448	440,8	95,07 u. 95,58	— —	95,35	95,27	95,62
Anilin	183	456	448,2	96,65 u. 97,28	97,33 u. 98,34	97,06	96,97	97,33
Äthylbenzoat . .	212	485	476	102,39 u. 103,2	— —	—	103,11	103,5
Naphtalin . . .	218	490	481	103,57 u. 104,3	— —	104,3	104,2	104,6
Thymol . . .	230	503	493,5	105,93 u. 107	— —	—	106,95	—
Amylbenzoat . .	262	535	524,5	112,08 u. 113,7	111,43 u. 113,8	113,8	113,76	114,2
Diphenylamin .	310	583	565	121,42 u. 122,5				
Quecksilber . .	360	633	610	130,94 u. 132,3				
Schwefel . . .	448	721	690	147,37 u. 149,6				

Nach der Darlegung, wie die Konstanten eines beliebigen App. ermittelt werden, besprechen Vff. noch die Genauigkeit des Verfahrens, welche der des HOFMANN'schen Verf. nicht nachsteht. Bei Anwendung von 0,03—0,08 g Substanz können die aufser dem Diffusionsfehler fast nur die in Betracht kommenden Wägungs- u. Ablesungsfehler eliminiert werden. Bei Substanzen, welche etwa 40° oberhalb der Heizflüssigkeit destillieren, kann bei 100—300 mm Anfangsdruck 0,1 g eingeführt werden. Substanzen, deren Kp. 60° oberhalb desjenigen der Heizfl. liegt, verdampfen bei 30—70 mm Druck sehr rasch, und ergeben, bei Anwendung von ¼

bis $^1/_6$ des Mol.-Gew. in mg, eine Ablesungsdifferenz von 20—30 mm. In allen diesen Fällen ist das Resultat bis auf 1°/₀ genau. Bei den extremsten Bestimmungen mit erheblich höher sd. Fll. wurden keine gröfseren Fehler als 3—4°/₀ erhalten.

Das Verf. ist für alle vergasbaren Körper anwendbar. Über Diphenylamindampf wurde noch nicht hinausgegangen. Unter Anwendung einer Quecksilberluftpumpe hoffen Vff. noch weiter zu kommen.

In einer Reihe von Tabellen stellen Vff. die bei Mol.-Gewichtsbestimmungen in Wasser-Toluol-Xylol-Anilin- und Amylbenzoatdampf erhaltenen Resultate zusammen. Aus denselben ergiebt sich die gute Brauchbarkeit des neuen Verfahrens. (Monatshefte f. Chemie. **20**. 505—39. Juni.) HESSE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Stefan Meyer, *Über die magnetischen Eigenschaften der Elemente.* Vf. bestimmt die Magnetisierungszahlen an Proben der Elemente selbst, die ihm in möglichst reinem Zustande zur Verfügung standen. Pulverförmige Substanzen wurden in ein kleines cylindrisches Gläschen bis zu einer gewissen Höhe eingefüllt, mit einem ca. 50 cm langen dünnen Aluminiumdraht an einer eisenfreien Wage aufgehängt und so in das magnetische Feld gebracht, dafs sie an die Stelle des starken Potentialgefälles knapp über dem homogenen cylindrischen Teil des Gebietes zwischen den Polschuhen kam. Der Zug oder Auftrieb wurde dann durch Gewichtsauflage gemessen und mit dem von Quecksilber verglichen. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurden die Daten auf ein Atom Substanz bezogen, was unter der, allerdings nur annähernd richtigen, Annahme geschah, dafs das Material in dem gemessenen Volum gleichmäfsig verteilt sei. Das Verf. bei festen Stückchen war analog dem der spez. Gewichtsbestimmung, indem der magnetische Zug oder Druck einerseits für die Substanz in Luft, andererseits in A. oder W. gemessen wurde. Die in der Tabelle (S. 741) gegebenen Zahlen sind die Werte des Atommagnetismus (K), bezogen auf eine Raumerfüllung von einem Grammatom im Liter. pa ist paramagnetisch, di diamagnetisch. (Monatshefte für Chemie **20**. 369—82. April. [2/3.*] Wien. Physik. Institut der Univ.) POSNER.

Ernst Edw. Sundwik, *Über die Methode, den Gehalt von Lösungen mittels der Refraktion zu bestimmen.* Die Abhandlung enthält experimentelle Belege für die früher (Pharm. Centr.-H. **39**. 681; C. **98** II. 847) angegebene Methode, und zwar für Lsgg. von Glykosaminchlorhydrat, Bromammonium, Na-Uroxanat, Li-Chlorid, Harnstoff, benzolsulfons. Na, A., Allylalkohol, K-Jodid und Normaloxals. in W., sowie von Cumol in A. — In den meisten Fällen betragen die Differenzen zwischen den angewendeten und gefundenen Mengen nicht mehr als 1°/₀. (Pharm. Centr.-H. **40**. 573—75. 22/9. Helsingfors. Physiolog.-chem. Inst.) BÖTTGER.

Georg W. A. Kahlbaum, *Bemerkung wider Herrn Heinrich Debus.* In dieser Abhandlung wendet sich der Vf. gegen eine von DEBUS (Z. physik. Ch. **29**. 291; C. **99**. II. 332) gemachte Bemerkung über Unterschiede in den Übersetzungen von DALTON's *„New System of Chemical Philosophy"*, welche von DEBUS u. KAHLBAUM, resp. FRIEDRICH WOLF herrühren, u. verwahrt er sich gegen die Behauptung, DALTON's Ansicht durch Benutzung einer falschen Übersetzung absichtlich entstellt zu haben. (Z. physik. Ch. **29**. 700—4. 19/9. [24/7.] Basel. Physikal.-chem. Lab.) BÖTTGER.

Ulrich Dühring, *Berichtigung (gegenüber Herrn G. Kahlbaum).* Der Vf. wendet sich gegen eine von KAHLBAUM mifsverstandene Äufserung über den Wert der Anwendung der analytischen Interpolationsmethode zur Aufstellung von Dampfspannungs-

Tabelle der Atommagnetismen.

Li pa	Be pa $+0,72 \cdot 10^{-6}$	B pa $+0,047 \cdot 10^{-6}$	C di $-0,048 \cdot 10^{-6}$	N?	O pa	Fl ?	
Na di	Mg di	Al pa	Si pa $+0,006 \cdot 10^{-6}$	P di	S di $-0,016 \cdot 10^{-6}$	Cl ?	
Ka di	Ca di	Sc di	Ti pa $+0,09 \cdot 10^{-6}$	V pa $+0,17 \cdot 10^{-6}$	Cr pa stark	Mn pa stark	Fe Co Ni stark pa
Cu di	Zn di $-0,0095 \cdot 10^{-6}$	Ga di	Ge di	As ?	Se di $-0,001 \cdot 10^{-6}$	Br di $-0,0326 \cdot 10^{-6}$	
Rb di	Sr di	Y pa $+3,2 \cdot 10^{-6}$	Zr di $-0,014 \cdot 10^{-6}$	Nb pa $+0,49 \cdot 10^{-6}$	Mo pa $+0,024 \cdot 10^{-6}$		Ru pa Rh pa Pd pa $+0,55 \cdot 10^{-6}$
Ag di $-0,0157 \cdot 10^{-6}$	Cd di $-0,015 \cdot 10^{-6}$	In di(?)	Sn pa $+0,004 \cdot 10^{-6}$	Sb di $-0,069 \cdot 10^{-6}$	Te di $-0,039 \cdot 10^{-6}$	J di $-0,040 \cdot 10^{-6}$	
Cs di	Ba di	La pa $+13 \cdot 10^{-6}$	Ce pa $+34 \cdot 10^{-6}$	Di pa $+14,5 \cdot 10^{-6}$		Sa pa	
			Er pa $+41,8 \cdot 10^{-6}$				
		Yb ?		Ta pa $+1,02 \cdot 10^{-6}$	W pa $+0,1 \cdot 10^{-6}$		Os pa Ir pa Pt pa $+0,074 \cdot 10^{-6}$ $+0,227 \cdot 10^{-6}$
Au di $-0,031 \cdot 10^{-6}$	Hg di $-0,030 \cdot 10^{-6}$	Tl di $-0,093 \cdot 10^{-6}$	Pb di $-0,248 \cdot 10^{-6}$	Bi di $-0,203 \cdot 10^{-6}$			
			Th pa $+16 \cdot 10^{-6}$		U pa $+0,21 \cdot 10^{-6}$		

und Siedepunktstabellen. (Z. physik. Ch. **29**. 730—31. 19/9. [Juli]. Neuendorf bei Potsdam.) Böttger.

M. Centnerszwer, *Über Schmelzpunkte von Gemengen optischer Antipoden.* Der Vf. teilt über Verss. mit, welche die Bestimmung des F. optisch aktiver Substanzen in Abhängigkeit von der Menge eines anderen aktiven oder inaktiven Stoffes betreffen, und welche die theoretischen Erörterungen von Roozeboom (Z. physik. Ch. **28**. 494; C. **99**. I. 1012) bestätigen. Zwei indifferente Stoffe zeigen einen Minimumpunkt (kryohydratischen Punkt). Gemische aus optischen Antipoden zeigen vollkommen symmetrische Kurven in Übereinstimmung mit den sonstigen Eigenschaften dieser Stoffe. Das aus Anteilen der d- und l-Substanz bestehende Gemisch zeigt übereinstimmenden F. mit der inaktiven Verb. Der F. der letzteren bildet immer einen relativen Maximumpunkt, da der F. des kryohydratischen Gemenges aus der inaktiven Verb. und einer Antipode bei tieferen Temperaturen als die F. der Komponenten liegt. Einige Ausnahmen hiervon, welche der Vf. bei Weinsäuredimethylester und bei der Weins. beobachtet hat, sind auf geringe Löslichkeit, resp. auf die Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, zurückzuführen. Auch in den Fällen partieller Racemie hat der Vf. Erscheinungen beobachtet, welche den bei den wahren racemischen Verbb. gefundenen entsprechen. (Z. physik. Ch. **29**. 715—25. 19/9. Riga. Polytechnikum.) Böttger.

Rud. Wegscheider, *Über die Dissociation der Gase bei konstantem Druck und bei Überschufs eines der Dissociationsprodukte.* Die meisten chemischen Rkk. vollziehen sich in Wirklichkeit bei (annähernd) konstantem Druck. Vf. macht auf eine einfache Beziehung aufmerksam, die bei konstantem Druck u. konstanter Temperatur für den Einflufs des Überschusses eines der Dissociationsprodd. bei Gasen gilt, deren Moleküle durch Dissociation in je zwei einfachere Moleküle zerfallen. Es ist bei gleichem äufseren Druck u. gleicher Temperatur der Dissociationsgrad bei unendlich grofsem Überschufs des einen Dissociationsprod. gleich dem Quadrat des Dissociationsgrades bei Abwesenheit eines Überschusses. Wenn Druck und Temperatur konstant sind, sinkt der Dissociationsgrad mit wachsendem Überschusse des einen Dissociationsproduktes bis zu einem Grenzwert. In ähnlicher Weise kann auch der Einflufs des Überschusses eines der Dissociationsprodd. bei verwickelteren Dissociationen dargestellt werden.

In Lsgg. gelten analoge Beziehungen für den Grenzwert der Umsetzung bei unendlich grofser Verdünnung. Wenn eine in verd. Lsg. verlaufende Rk. mit einer Änderung des osmotischen Druckes verbunden ist, so tritt bei weiterer Verdünnung eine Verschiebung des Gleichgewichts ein, welche den osmotischen Druck steigert.

Im zweiten Teil der Arbeit prüft Vf. die Richtigkeit der vorstehenden Sätze und Gleichungen an der Dissociation des Phosphorpentachlorids bei Ggw. von Phosphortrichlorid, und zwar besonders unter Zugrundelegung der Wurtz'schen Verss. In bezug hierauf und auf die Rechnungen des ersten Teiles mufs auf das Original verwiesen werden. (Monatshefte f. Chemie **20**. 307—19. März. [3/2.*].) Posner.

Rud. Wegscheider, *Über die Dissociation des Chlorwasserstoffmethyläthers.* Über die Dissociation des Chlorwasserstoffmethyläthers, einer bei ungefähr —2° sd. Fl., hat Friedel (Bull. Soc. Chim. Paris **24**. 160 und 241) Unterss. angestellt, und zwar nach folgenden drei Methoden: *A.* Aus einer gemessenen Menge Dampf von bekanntem Chlorgehalt wurde der Chlorwasserstoff durch festes Kali entfernt und das Volum des rückständigen Gases bestimmt. *B.* Es wurde die Dampfdichte nach der Hofmann'schen Methode bestimmt. *C.* Gemessene Volume von Methyläthergas und Chlorwasserstoffgas wurden gemischt und die dabei eintretende Volumverminderung abgelesen. Vf. rechnet für sämtliche Verss. Friedel's die Gleichgewichtskon-

stanten aus und giebt die Resultate in graphischer Darst. Es zeigt sich, daſs die Dissociation des Chlorwasserstoffmethyläthers im ganzen durch die Gleichung:

$$\log 10^5 Kc = -\frac{1078.068}{T} + 4{,}71704 \quad (T = \text{absol. Temp.})$$

befriedigend dargestellt werden. Bei Temperaturen unter 10° treten jedoch Störungen durch Abweichungen von den Gasgesetzen und Adsorption ein. Von den FRIEDEL'-schen Verss. giebt die Methode *B* die besten Resultate, während nach *C* die Versuchsfehler von erheblicher Gröſse sind. Rechnet man den Dissociationsgrad des reinen Chlorwasserstoffmethyläthers nach der Gleichung aus, so zeigt sich, daſs derselbe unter Bedingungen, wo die Abweichungen von den Gasgesetzen keine erhebliche Rolle mehr spielen, schon gröſstenteils dissociiert ist. Die Rk. ist daher zu einer sehr genauen Prüfung der Gesetze des chemischen Gleichgewichts nicht sehr geeignet. (Monatshefte f. Chemie **20**. 320—35. März. [3/2.*].) POSNER.

Emil Bose, *Beitrag zur Diffusionstheorie.* Der Vf. leitet den Ausdruck ab, nach welchem die diffundierende Menge eines zweiionigen Elektrolyts berechnet werden kann, wenn die Dissociationskonstante bekannt ist. Der Vf. ist an der experimentellen Prüfung dieser erweiterten NERNST'schen Formel verhindert und weist auf einbasische und innerhalb gewisser Konzentrationsverhältnisse auch auf stufenweise dissociierende organische SS. als geeignete Versuchsobjekte hin. (Z. physik. Ch. **29**. 658—60. 19/9. [3/7.] Breslau. Physikal. Inst.) BÖTTGER.

Max Bodenstein, *Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. V. Allmähliche Vereinigung von Knallgas* (s. S. 332 und 468). Die Verss. wurden nach dem von HÉLIER (Ann. Chim. Phys. [7] **10**. 521; C. **97**. I. 847) angegebenen Prinzip ausgeführt, welches im Leiten eines gröſseren Gasvolums mit konstanter Geschwindigkeit durch ein auf bestimmte Temperatur erhitztes Porzellanrohr von kleinerem Volum besteht. Wegen der zahlreichen Abänderungen der Methode muſs auf die Originalarbeit verwiesen werden. Die analytische Methode bestand im direkten Vergleich der unveränderten, elektrolytisch entwickelten Knallgasmengen mit den durch zwei korrespondierende Röhren gesandten Mengen. Die dem befolgten Verf. anhängenden Fehler der Herstellung einer scharfen Temperaturgrenze zwischen dem erhitzten und nicht erhitzten Teile des App. und der Diffusion der Gase konnten nicht eliminiert werden. — Aus den Verss., welche auf die Ermittelung der Ordnung der Rk. gerichtet sind, ergiebt sich, daſs der Vorgang in dem Temperaturgebiet 480—570° nach den für trimolekulare Rkk. geltenden Gesetzmäſsigkeiten erfolgt. Die von HÉLIER angegebenen „falschen Gleichgewichte“ hat der Vf. nicht beobachten können. Dagegen machen sich noch nicht vollkommen aufgeklärte Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit geltend, welche sich z. B. in einer ausgeprägten Abhängigkeit der letzteren von der Gröſse der Oberfläche im Verhältnis zum Volum des Reaktionsgefäſses äuſsern. Die Konstanten sind für jedes Gefäſs verschieden; aber das Verhältnis zweier solcher ist ungefähr gleich dem Quotienten aus den oben erwähnten Verhältnissen, so daſs der Vorgang fast ausschlieſslich an der Oberfläche stattfindet und somit ein „katalytischer“ ist. Neben diesen Einflüssen machen sich aber jedenfalls noch andere geltend, wie aus dem Befund hervorgeht, daſs eine veränderte Reinigung des Rohres oder die Benutzung bei höherer Temperatur eine erhebliche Veränderung der Konstanten bedingen kann. — Bemerkenswert sind die Ergebnisse der Verss. bei Annäherung an die Explosionstemperatur, insofern die von VAN'T HOFF geäuſserte Ansicht, daſs die Explosionstemperatur diejenige ist, bei welcher wegen unzureichender Ableitung der Reaktionswärme Erwärmung des Systems und damit Steigerung der Geschwindigkeit eintritt, eine quantitative Bestätigung er-

fahren. Findet eine lebhaftere Wärmestrahlung statt bei Gefäfsen mit grofser relativer Oberfläche, so wird die Explosionstemperatur verschoben, in den mitgeteilten Verss. um 50°. — Die Veränderlichkeit der Geschwindigkeitskonstanten mit der Temperatur kann durch eine Gleichung mit drei Konstanten dargestellt werden, wenngleich wegen der verschiedenen Katalysatoren und Versuchsfehler eine nur annähernde Beziehung zu erwarten ist. (Z. physik. Ch. **29**. 665—99. 19/9.) Böttger.

J. M. Stillmann und **R. E. Swain**, *Die Schmelzwärme des Naphtylamins und des Diphenylamins in Beziehung zu deren Molekulargefrierpunktserniedrigungen.* Die Unters. ist unternommen zur Aufklärung der Abweichung, welche zwischen den von Eykman (Z. physik. Ch. **3**. 203) beobachteten und den nach der van't Hoff'schen Formel berechneten molekularen Gefrierpunktserniedrigungen besteht. Die Vff. haben die Ergebnisse von Eykman durch neue Bestimmungen bestätigt u. die von Batelli bestimmten Schmelzwärmen einer Prüfung unterzogen. Dies geschah mit Hilfe einer veränderten Form des Eiskalorimeters in der Weise, dafs eine bekannte Menge Substanz von bestimmter Temperatur in ein mit W. gefülltes, von einem Luftmantel umgebenes und in ein grofses Reservoir (letztere von gleicher, aber niedrigerer Temperatur) tauchendes Rohr gebracht und die an einem mit Erdöl gefüllten, mit dem Luftmantel verbundenen Manometer erkennbare Temperaturerhöhung durch Zusatz von Eiswasser kompensiert wurde. Die gefundenen Schmelzwärmen sind für Diphenylamin 23,97 und für Naphtylamin 25,59. Die damit berechneten molekularen Gefrierpunktserniedrigungen: 88,8, resp. 81,2 stimmen ziemlich gut mit den Zahlen von Eykman 88, resp. 78 überein. (Z. physik. Ch. **29**. 705—10. 19/9. Californien. Chem. Lab. Stanford University.) Böttger.

P. Duhem, *Zur Frage der falschen Gleichgewichte.* Der Vf. wendet sich gegen die Behauptung von Bodenstein (Z. physik. Ch. **29**. 147. 295. 315; C. **99**. II. 332 bis 333), nach welcher die „falschen Gleichgewichte“ nicht existieren, sondern nur infolge einer sehr langsam erfolgenden Annäherung an den Endzustand von Pélabon bei seinen Verss. über die B. und Zers. von H_2Se u. H_2S irrtümlich für solche angesehen worden seien. Der Vf. führt einige Zahlen an zur Bekräftigung der Ansicht, dafs die Veränderungen, welche ein System in bezug auf seine Zus. erleidet, innerhalb der Versuchsfehler liegen u. Abweichungen von den vorhergehenden Zahlen in beiden Richtungen zeigen. Die Angaben von Bodenstein über H_2S, wonach diese Rk. eine unbegrenzte sei, ist deshalb nicht beweiskräftig, weil B. unbekannte Mengen Schwefel angewendet u. auf die von Pélabon (C. r. d. l'Acad. des sciences **124**. 35; C. **97**. I. 357) beobachtete Erscheinung, dafs H_2S durch flüssigen Schwefel absorbiert wird, nicht Rücksicht genommen hat. (Z. physik. Ch. **29**. 711—14. 19/9.) Böttger.

A. Schükarew, *Über das elektrolytische Potential und seine Anwendung.* Der Vf. sieht in der Einführung des chemischen Potentials eine willkürliche Absonderung aus der Gesamtenergie eines Körpersystems und führt zur Darstellung der Beziehung zwischen der Gesamtenergie und den elektrolytischen Eigenschaften von Lösungen die Funktion des elektrolytischen Potentials ein. — Es wird die Beziehung:

$$\frac{ln\, v_0 - ln\, v}{ln\, \lambda_0 - ln\, \lambda} = K,$$

worin v und λ die Volume, resp. Leitfähigkeiten bedeuten, abgeleitet und an der Essigs. geprüft. Die berechneten Konstanten sind fast gleich 2; die wegen der Konstanz von v_0 und λ_0^2 abgeleitete Beziehung $\frac{\lambda^2}{v}$ = konst. folgt auch aus dem Verdünnungsgesetz von Ostwald für schwache Elektrolyte. (Z. physik. Ch. **29**. 726 bis 729. 19/9. [Mai.] Moskau.) Böttger.

J. W. Brühl, *Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange.* Der Vf. hat nach der spektrometrischen Methode die Beziehungen der beiden ineinander überführbaren desmotropen α- (Enol-) und β- (Keto-) Formen der Methyl- u. Äthylester der Mesityloxydoxalsäure mit Berücksichtigung des Einflusses der Natur des Lösungsmittels studiert. Es hat sich hierbei gezeigt, dafs während des Lösungsvorganges und auch beim Verdünnen nicht sogleich die Umwandlung eintritt. Die optischen Eigenschaften von gleich konz. Lsgg. zeigen zwar Abweichungen, aber in beiden Richtungen, woraus der Vf. den Schlufs ableitet, dafs es sich in diesem Stadium um eine Wechselwirkung zwischen den Molekularkomplexen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels, resp. um Lockerungserscheinungen bei den einen oder den anderen handelt. — Die Geschwindigkeit des Überganges der einen Form in die andere wechselt sehr stark mit der Natur des Lösungsmittels; die Umwandlungen führen nicht zu Gleichgewichtszuständen, sondern sind vollständig. Daraus ergiebt sich, dafs in den verschiedenen Lösungsmitteln die eine oder die andere Form stabil ist. In Chlf. scheint sich bei 20° die Enolform unverändert zu halten, in Bzl., α-Bromnaphtalin und CS_2 findet der Übergang aufserordentlich langsam, erheblich scheller in äthyl- u. methylalkoholischer Lsg. statt. Es scheint, dafs zwischen der „tautomerisierenden", dissociierenden und dielektrischen Kraft eine nähere Beziehung, wenn auch keine zahlenmäfsige Proportionalität besteht. Nach den vom Vf. entwickelten Anschauungen ist die tautomerisierende Kraft im besonderen ein Mafs der ionisierenden Eigenschaft der verschiedenen Lösungsmittel. — Es hat sich weiterhin ergeben, dafs ein Zusammenhang zwischen der Verdampfungs-, Schmelz- und der spezifischen Wärme im flüssigen Zustande einerseits und der Medialenergie (tautomerisierenden Kraft etc.) andererseits besteht. Eine Ausnahme von dieser Regelmäfsigkeit bilden die Paraffine, welche bei kleiner Verdampfungs- u. Schmelzwärme ziemlich hohe Werte der spezifischen Wärme zeigen Vorwiegend sind es associierte Körper — sauerstoff- u. stickstoffhaltige Verbb.: W, Ammoniak, Alkohole, Fettss., Nitrile —, welche hohe Werte dieser thermischen Eigenschaften besitzen. — Chemische Agentien sind zur Charakterisierung der betreffenden Formen ungeeignet, weil durch dieselben nur eine Beschleunigung der Umwandlung im einen oder anderen Sinne bewirkt wird. Die kryoskopische Methode ist wegen mangelnder Regelmäfsigkeit zur Kennzeichnung nicht geeignet, dagegen dürfte die elektrolytische Methode die spektrometrische ergänzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2326—31. 25/9. [Juli.] Heidelberg.) Böttger.

Anorganische Chemie.

A. A. Jakowkin, *Über die Hydrolyse des Chlors.* Die Unters. ist auf die Entscheidung der Frage gerichtet, welches die Prodd. der Wechselwirkung von Cl und W. im Dunklen sind. Der Vf. giebt eine kritische Übersicht über die zahlreichen, diesem Probleme gewidmeten Unterss. und hebt hervor, dafs Roscoe durch physikalische Methoden, nämlich durch den Nachweis der Ungültigkeit des Henry'schen Gesetzes für das System: Cl (Gas) — wss. Lsg., das Stattfinden einer Umsetzung bereits bewiesen hat, aber durch unzweckmäfsig angestellte Verss. über den Nachweis der Prodd. zu falschen Schlüssen gekommen ist. — Die Methode, welche der Vf. zur Trennung der Prodd. der Hydrolyse anwendete, bestand darin, dafs ein Strom reinen, aus $K_2Cr_2O_7$ + HCl entwickelten, gut gewaschenen Chlorgases mit einem zwei- bis dreifach so kräftigen Strom Luft oder Kohlens. durch eine undurchsichtige Flasche, welche auf 90—95° erwärmt war, und durch eine bei 5—8° gehaltene von gleicher Beschaffenheit unter Vermeidung eines Zutrittes von Luft während 5 bis 7 Stdn. geleitet u. die Fll. nach dem Verdrängen des Chlors durch das indifferente Gas untersucht wurde. In der ersteren wurde nach Zusatz von KJ und Entfärben

mit $Na_2S_2O_3$ die Menge der absorbierten HCl, in der zweiten die Anreicherung an HClO durch Bestimmung des Chlors als AgCl u. durch Titrieren mit $Na_2S_2O_3$ oder durch Ermittelung der aus einer neutralen KJ-Lsg. vor u. nach Ansäuern mit HCl ausgeschiedenen Jodmenge. Es ergab sich ein Gehalt an HCl von 1,1—1,7 Millimolen und an HClO von 0,73—1,25.

Unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes werden die Formulierungen der Rk. der Hydrolyse nach altem Schema:

$$Cl_2Aq = (HCl + HClO)Aq$$

und nach den neueren Ansichten über den Zustand der gel. Stoffe:

$$Cl_2Aq = (Cl' + H^{\cdot} + HClO)Aq$$

und der Einfluſs von Zusätzen, welcher sich aus den Isothermen ergiebt, besprochen und somit die Möglichkeit einer experimentellen Prüfung dargelegt.

Die auf Lösung des Problems angewendeten Methoden bestehen in der Bestimmung des Teilungskoeffizienten zwischen W. und CCl_4, der Absorption von W. bei höherer Temperatur und der Leitfähigkeit von Lsgg. von Cl in W. — Die Verteilung des Chlors zwischen Wasser u. CCl_4 und wohl auch die Hydrolyse erfolgen ziemlich langsam, so daſs das Gleichgewicht erst nach 3—4 Stdn. eintritt. Die Entnahme der Proben geschah mit Pipetten mit einem Dreiweghahn u. mit einer über demselben befindlichen kugelförmigen Erweiterung, welche bezweckt, daſs die obere durch Verdampfen von Chlor beim Aufsaugen ärmere Schicht nicht zur Analyse kommt.

Bei der Bestimmung der Leitfähigkeit wurden zur Vermeidung der Wirkung von Chlor auf das Platin auf den Elektroden die letzteren vor dem Vers. mit Chlorw. behandelt. Es zeigt sich dann eine längere Konstanz der Leitfähigkeit. Eine Fehlerquelle besteht in der Flüchtigkeit des gel. Gases. — Die Verss. haben ergeben, daſs der Verteilungskoeffizient zwischen Chlor (gasförmig) und in CCl_4 konstant ist, und daſs somit Cl in CCl_4 normales, mit der Konzentration nicht veränderliches Molekulargewicht hat. — Unterchlorige S. ist, wie zu erwarten, wenig dissociiert und zeigt deshalb nur minimale (beim Belichten zunehmende) Leitfähigkeit und normale Depression des E. des W.; in CCl_4 ist dieselbe nur spurenweise l. Die durch Kombination der Leitfähigkeitsbestimmungen von wss. Chlorlsgg. u. der Verteilungsgröſsen zwischen W. und CCl_4 ermittelten Verteilungskoeffizienten stimmen gut überein und nähern sich den Koeffizienten der Verteilung zwischen HCl (durch welche die Hydrolyse stark zurückgedrängt wird) u. CCl_4. In diesem Falle äuſsert sich jedoch schon bei Verwendung doppelt und einfach normaler HCl ein störender Einfluſs durch B. von HCl_3.

Aus den für die Hydrolyse berechneten Konstanten ergiebt sich, daſs der Vorgang nach der zweiten Gleichung zu formulieren ist. Die erwarteten Einflüsse von stark und wenig dissociierten Chloriden: KCl, NaCl, resp. $HgCl_2$, sowie von Säuren, HNO_3, H_2SO_4, Essigs., Mono-, Di- und Trichloressigs., Bors. und Salzs. werden in der nach dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Weise bestätigt. Bemerkenswert ist, daſs Zusatz von HClO den gleichen Einfluſs hat, wie Vermehrung der Konzentration eines der Ionen $H^{\cdot}$ und Cl'. Zur Unters. des Einflusses der Temperatur auf die Hydrolyse hat der Vf. die Verteilungsmethode zwischen $^1/_8$-normaler HCl und CCl_4 und die Absorptionsmethode durch $^1/_8$- und $^1/_{16}$-normale HCl bis zu 83,4° angewendet. Es zeigt sich, daſs die Hydrolyse mit steigender Temperatur zunimmt. Die nach den Ergebnissen der beiden Methoden nach der VAN'T HOFF'schen Gleichung berechneten Wärmetönungen stimmen ziemlich gut überein und ergeben, daſs die Wärmetönung zwischen 85 und 95° Null werden wird. — Die ebenfalls berechnete Absorptionswärme ist weniger veränderlich, ihr wahrscheinlicher Wert bei gewöhnlicher Temperatur ist 7,1 cal.

Die Methoden der Verteilung zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln, der Absorption von Chlor aus der gasförmigen Phase und der Bestimmung der Leitfähigkeit haben somit die Annahme der B. von HCl und wenig dissociierter HClO bestätigt. Die Erscheinung der Verzögerung der photochemischen Zers. bei Anwesenheit von Chloriden ist auf Verminderung der Hydrolyse zurückzuführen. (Z. physik. Ch. **29**. 613—57. 19/9. Petersburg. Chem. Lab. d. Technol. Inst.) BÖTTGER.

James Dewar, *Über die Erstarrung des Wasserstoffs.* Vf. berichtet, dafs nach verschiedenen anderen Verss. das Erstarren des Wasserstoffs in folgender Weise erreicht wurde. Der ca. 1 l fassende Kolben *C* des in Fig. 38 abgebildeten App. trug aufser einem Quecksilbermamometer *D* ein gebogenes langes Glasrohr, dessen unterer Teil *AB* graduiert war. Der Kolben wurde mit reinem und trockenem H gefüllt und zugeschmolzen. Der Teil *AB* des gebogenen Rohres wurde in der durch die Figur angegebenen Weise mit flüssigem Wasserstoff umgeben und der den flüssigen H enthaltende Behälter evakuiert. Sobald der Druck etwas unter den Atmosphärendruck sank, sammelte sich vollkommen klares flüssiges H in dem Rohr *AB* an, welche Erscheinung so lange beobachtet werden konnte, bis der äufsere flüssige H plötzlich bei einem Druck von 30—40 mm in eine weifse, wie fester Schaum aussehende Masse verwandelt wurde. Der Zustand des inneren Wasserstoffes konnte nicht beobachtet werden. Durch Umkehren des ganzen App. wurde aber bewiesen, dafs der H fest geworden war, da aus der Röhre *AB* kein flüssiges H herauslief. Allmählich wurde die äufsere Hülle weniger undurchsichtig, und dann liefs sich beobachten, dafs die ganze den Raum *AB* ausfüllende Masse ein durchsichtiges Eis war, welches an der Oberfläche ein schaumiges Äufsere zeigte.

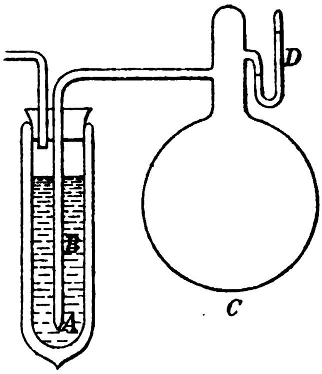


Fig. 38.

Die D. des festen H konnte nicht bestimmt werden, aber das flüssige H zeigte die gröfste D.: 0,086 und beim Kp. die D. 0,07. Der flüssige H schmolz, wenn der Druck des gesättigten Dampfes etwa 55 mm erreichte. Bei einem Druck von 35 mm wurde als die Temperatur der M. 16° oberhalb des absoluten Nullpunktes gefunden. Der Kp. liegt unter 760 mm bis 21° über dem absol. Nullpunkte. Der F. des Wasserstoffs mufs bei 16—17° (absolut) liegen. Die genauen Kpp. des H unter vermindertem Druck sollen noch genauer bestimmt werden. Die kritische Temperatur des H liegt bei 30—32° oberhalb des absoluten Nullpunktes. Wird der H in einem offenen Behälter zum Erstarren gebracht, so nimmt er ein schaumiges Aussehen an, was von der geringen D. des flüssigen H herrührt, wodurch ein schnelleres Sieden in der ganzen M. der Fl. erzeugt wird. Die Verss. über die Erstarrung des H scheinen die Ansicht, dafs der H ein Metall ist, zu widerlegen. Man mufs den Wasserstoff zu den Metalloiden rechnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 451—54. [4/9.].) HESSE.

Le Roy W. Mac Cay, *Über die Sulfoxyarsensäuren. I. Einwirkung der Alkalihydroxyde auf Arsenpentasulfid.* Nach BERZELIUS soll As_2S_5 von wss. Alkalien unter B. von Arseniat und Sulfarseniat gel. werden; dem Vf. gelang es dagegen nie, in frisch hergestellten alkal. As_2S_5-Lsgg. Arsens. nachzuweisen; wie er schon früher am Beispiel des NH_3 gezeigt hat (Chem.-Ztg. **15**. 476; C. **91**. I. 860), wird das As_2S_5 auch von den Hydroxyden des K, Na, Ca, Sr u. Ba im wesentlichen nach folgender Gleichung zersetzt:

$$As_2S_5 + 6R{\cdot}OH = R_3AsS_4 + R_3AsO_3S + 3H_2O.$$

Das Gemisch von sulfarsens. und sulfoxyarsens. Salz, dem sich stets etwas Disulfoxyarseniat beimengt, läfst sich durch $SrCl_2$ trennen (Chem.-Ztg. **21**. 487; C. **97**. II. 386); aus dem noch unrein ausfallenden Sr-, resp. Sr-Na-Sulfoxyarseniat wurde die *Sulfoxyarsensäure* in Form des Na-Salzes $Na_3AsO_3S + 12H_2O$ isoliert, während aus dem Filtrat die *Disulfoxyarsensäure* als Ba-Salz abgeschieden wurde, welches sich dann mit Soda zum Na-Salz, $Na_3AsO_2S_2 + 10H_2O$, umsetzen liefs. — II. Darst. von Na-Monosulfoxyarseniat aus einer mit H_2S behandelten Lsg. von Arsensäure. Zu einer verd. wss. Lsg. von $H_3AsO_4 + {}^1/_2 H_2O$ leitet man einen raschen Strom von H_2S, fügt fein verriebenen Asbest hinzu, vertreibt den H_2S durch Luft, filtriert das Gemenge von As_2S_5, As_2S_3 und S ab, fällt die unangegriffene Arsens. mit MgO, fügt zum Filtrat KOH, entfernt das $Mg(OH)_2$, führt das K-Salz der *Monosulfoxyarsensäure* in das Ba-Salz und letzteres durch Soda in das Na-Salz, $Na_3AsO_3S + 12H_2O$ (in A. unl. Nadeln) über. Lsgg. von freier Sulfoxyarsens. (Vf., Amer. Chem. J. **10**. 459; C. **88**. 1325) stellt man am besten aus dem Ba-Salz durch die berechnete Menge Schwefels. her; die stark sauer reagierende Fl. ist in der Kältemischung längere Zeit unzers. haltbar. — Bei der Einw. von H_2S auf mit Mineralss. schwach angesäuerte Lsgg. von Na-Arseniat entstehen zuweilen kleine Mengen von PREIS' *Disulfoxyarsensäure* (LIEBIG's Ann. **257**. 184; C. **90**. I. 1049), über welche der Vf. demnächst noch berichten wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2471—74. 25/9. [1/8.] Princeton. N.-J.) STELZNER.

W. Crookes, *Photographische Untersuchungen phosphoreszierender Spektra und über Victorium, ein neues mit Yttrium vergesellschaftetes Element.* Im September vorigen Jahres teilte der Vf. der British Association kurz die Entdeckung eines neuen Elementes mit, welches er damals *Monium* nannte, jetzt aber zur Erinnerung an das Regierungsjubiläum der englischen Königin als *Victorium* bezeichnet. Bekanntlich erstrahlen viele Körper — wie Rubin, Smaragd, Diamant, Thonerde, Yttrium, Samarium und viele Oxyde und Sulphide der Erdmetalle — in einer luftleeren Röhre dem vom negativen Pole ausgehenden „Bombardement der Moleküle" ausgesetzt — mit lebhaftem, phosphoreszierendem Licht. Einige dieser Körper geben spektroskopisch untersucht ein fast kontinuierliches Spektrum, während sich dasjenige anderer aus mehr oder weniger scharfen Bändern und Linien zusammensetzt. Jetzt hat Vf. nach 20jährigem Arbeiten aus dem Yttrium einen Körper vermittels Fraktionierens isoliert, dessen Spektrum verschiedene Liniengruppen des Yttriumspektrums fehlen. Vervollkommnet wurde die Untersuchungsmethode während der letzten 6 Jahre durch Zuhilfenahme der Photographie, und zwar besonders durch die der ultravioletten Teile des Spektrums. Die rohe Yttererde des Samarskits, Gadolinits, Cerits und ähnlicher Mineralien wurde zunächst von der Cergruppe gereinigt unter Zuhilfenahme der Thatsache, dafs das Doppelsulfat von Kalium und Yttrium in konz. Kaliumsulfatlsg. ll. ist, während die entsprechenden Doppelsulfate der Cergruppe swl. sind. Hierauf wird die Yttererde in das Nitrat übergeführt und zu einer klaren gleichmäfsig durchhitzten M. geschmolzen. Nachdem rote Dämpfe einige Zeit die beginnende Zers. angezeigt haben, wird die Schmelzm. sorgfältig in W. geschüttet und gekocht, wobei ein weifser Nd. von basischem Nitrat entsteht, während die unzersetzten Nitrate in Lsg. bleiben. Alsdann wird filtriert, das basische Nitrat in Salpeters. gelöst, mit dem Filtrat vermischt, zur Trockne eingedampft und geschmolzen wie zuvor. Die teilweise Zers. liefert wieder einen l. und einen unl. Teil, mit denen verfahren wird wie zuvor, und zwar so viele Male, als der zu lösende Nd. es hergiebt (vergl. Chem. News **54**. 131). Die erhaltenen Teillsgg. weisen schon Unterschiede im sichtbaren Teile des Spektrums auf, die Photographie aber liefs erkennen, dafs die im ultravioletten noch wesentlich auffallender sind. Die Methode des Fraktionierens ist naturgemäfs nur praktisch anwendbar, wo blofs zwei nahe verwandte

Erden zu trennen sind. Wenn deren drei vorhanden sind, so thut man gut, den Fraktionierprozefs nach einiger Zeit abzubrechen, die an einem Metall, beispielsweise eben dem Victorium, reichsten Portionen zu sammeln und deren Gesamtmenge alsdann durch Krystallisation der Oxalate aus stark mit Salpeters. angesäuerter Lsg. weiter zu trennen. Es geschieht dies so, dafs man zu der kochenden sauren Lsg. des Nitrats etwas h. Oxalsäurelsg. giebt und den nach heftigem Umrühren entstehenden Nd. von unl. Oxalat abfiltriert. Das Filtrat nahe am Siedepunkt wieder mit h. Oxals. versetzt, umrührt, abfiltriert und mit diesen Manipulationen fortfährt, bis die ganzen Erden niedergeschlagen sind. Man erhält auf diese Weise im allgemeinen 6—12 Oxalatportionen, welche getrocknet, erhitzt, in Salpeters. gelöst und, wie oben angegeben, weiter behandelt werden. Beim Prüfen der erhaltenen Fraktionen findet man das Victorium in den mittleren derselben, indem es weniger leicht zers. wird als die Erden der Cer-, aber leichter als die der Yttriumgruppe. Die an Victorium reichen Fraktionen werden nun in Sulfate umgewandelt und mit h. konz. Kaliumsulfatlsg. gemischt. Dabei bildet sich ein kleiner Nd. Das Filtrat wird mit frischem Kaliumsulfat versetzt und mit diesen Operationen fortgefahren, bis alle leichter oder schwerer in Kaliumsulfat l. Erden entfernt sind. Auf diese komplizierte Weise ist das bis jetzt am reinsten erhaltene Victorium eine blafsbraune, in SS. ll. Erde, weniger basisch als Yttererde, aber basischer als die der Terbiumgruppe. In chemischer Hinsicht weicht sie von der Yttererde erheblich ab. Aus h. salpetersaurer Lsg. fällt das Victoriumoxalat vor dem des Yttriums und nach dem des Terbiums. Das Victoriumnitrat wird durch Hitze leichter zers. als das des Yttriums, aber die Differenz ist für die Trennung nicht erheblich genug. Unter der Annahme, dafs dem Oxyd die Formel Vc_2O_3 zukomme, dürfte das Atomgewicht etwa 117 betragen. Das Spektrum zeichnet sich durch ein Paar starke Linien von der Wellenlänge 3120 und 3117 aus, schwächere Linien haben 3219, 3064 und 3060. Für die Unters. in der Hittorff'schen Röhre eignet sich am besten das wasserfreie Sulfat. Wegen der Beschreibung des verwendeten spektroskopischen Apparates sei auf das Original verwiesen. (Proc. Royal Soc. London **65**. 237—43.) Hazard.

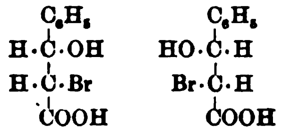
Organische Chemie.

A. Fock, *Über das krystallographische Verhalten der optisch aktiven Körper und ihrer racemischen Verbindungen.* Vf. untersuchte die *Pinonsäure.* Die optisch aktive Pinons. krystallisiert tetragonal, beide Antipoden zeigen genau dieselben Formen. $a:c = 1:1,12757$. Beobachtet: {111}, {110}, {332}. Die farblosen glänzenden Krystalle zeigen fast nur die Pyramide, die Substanz dürfte hiernach der trapezoëdrischen Hemiëdrie zuzuzählen sein. Doppelbrechung positiv. Während sich krystallographisch keinerlei Differenzen zeigten, ging in der Lsg. bei der Links-Pinons. die Drehung nur bis $[\alpha]_D = 20°$, bei der Rechts-Pinons. dagegen bei einem Präparat sogar bis $[\alpha]_D = 130°$. Die beiden Antipoden besitzen also hiernach wahrscheinlich die Fähigkeit, in sehr wechselnden Mengen zu homogenen Mischkrystallen zusammenzukrystallisieren und verhalten sich demnach wie isomorphe Körper. — Die sogenannte racemische Verb. der beiden aktiven Pinonss. zeigt die gleiche Zus. u. krystallisiert monoklin. $0,6445:1:0,5585$, $ac = 76° 8'$. Tafeln nach dem Pinakoid. Die völlig einheitlichen Präparate zeigten im Lösungszustande z. T. eine merkliche, bis $[\alpha]_D = 10°$ gehende Drehung, demnach müssen die aktiven Modifikationen auch mit der sog. racemischen Verbindung isomorph zusammenkrystallisieren können. (Z. Krystall. **31**. 479—83. Berlin.) Hazard.

Hans Alexander, *Über die Einwirkung des Acetylens auf Kupfer.* Leitet man einen Strom reinen und trockenen Acetylens über auf 240—250° erhitzten Kupfer-

schwamm, so entsteht eine hellbraune, korkähnliche M., die allmählich das Rohr ganz erfüllt. Dieselbe enthält etwa 2 % Cu, die nur mechanisch beigemengt sind und sich mittels salzs. $FeCl_3$-Lsg. entfernen lassen; das so gereinigte Prod. zersetzt sich beim Erhitzen unter Entw. gelber, nach Braunkohlenteer riechender Dämpfe u. verglimmt schliefslich; aus der 88—89% C enthaltenden M. Acetylen zu entwickeln, gelang nicht. Die gleiche Substanz erhält man, wenn man die von H. Erdmann und Köthner (Z. anorg. Ch. **18**. 48; C. **98**. II. 1006) aus Kupfer oder Cu_2O und Acetylen bei 230° gewonnene Verb. $C_{44}H_{64}O_3$ (?) weiter mit Acetylen behandelt. Das korkähnliche Produkt dürfte ein hochmolekularer KW-stoff sein, entstanden durch Polymerisation des Acetylens unter der Kontaktwirkung des Cu; bei der Rk. bilden sich in geringer Menge auch naphtenartige KW-stoffe, H entweicht nicht, ebenso wenig liefsen sich Äthylen und Äthan nachweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2381—84. 25/9. [4/8.] Elektrochem. Lab. d. kgl. Techn. Hochsch. Berlin.) Stelzner.

E. Erlenmeyer jun. und **A. Moebes**, *Stereoisomere Phenylbrommilchsäuren.* Die durch Erhitzen von Zimmtsäuredibromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$, mit W. erhältliche *Phenyl-α-brommilchsäure*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot COOH$ (E. Erlenmeyer jun., Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2830; C. **91**. II. 804) läfst sich mittels Cinchonin in die aktiven Komponenten zerlegen. Aus der alkoh. Lsg. fällt *d*-phenyl-α-brommilchs. Cinchonin, $C_9H_9O_3Br \cdot C_{19}H_{22}N_2O$, in Nädelchen aus, die sich bei 159—160° zers. und beim trockenen Erhitzen violette Dämpfe ausstofsen. Die aus dem Salz abgeschiedene *d-Phenyl-α-brommilchsäure* kommt aus $CHCl_3$ in mefsbaren Krystallen vom F. 119 bis 120° heraus; $[\alpha]_D = +21,46°$. — Das Cinchoninsalz der *l*-Säure ist in A. ll.; es blieb sirupös und gab bei der Zerlegung mit SS. eine *l-Phenyl-α-brommilchsäure* (Krystallaggregate aus $CHCl_3$, F. 118—119°) mit $[\alpha]_D = -15,55°$, die also nicht völlig frei von *d*-Form war. — Da die inaktive Phenylbrommilchs. aus dem Dibromid der gewöhnlichen, nach Liebermann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2041; C. **94**. II. 375) malenoïden Zimmts. entsteht, und ihre aktiven Komponenten eine nur geringe Drehung zeigen, so dürfte sie ebenfalls von der malenoïden Zimmts. abzuleiten, und die Konfiguration ihrer aktiven Komponenten durch nebenstehende Formeln zu geben sein. — Das bei der Darst. der inaktiven Phenylbrommilchs. auftretende ölige Nebenprod. erstarrte sehr langsam; aus $CHCl_3$ wurden dann Krystalle gewonnen, in welchen, ihren Eigenschaften nach, die *zweite inaktive Modifikation der Phenyl-α-brommilchsäure* vorliegen dürfte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2375—77. 25/9. [12/8.] Chem. Inst. Strafburg i. E.) Stelzner.



Karl Garzarolli-Thurnlackh, *Über die Einwirkung von Brenztraubensäure auf Malonsäure (Synthese der Itakonsäure).* Äquimolekulare Mengen von Brenztraubenund Malons. wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Eg. in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben im Wasserbade erhitzt, der gelbgefärbte Kolbeninhalt im Vakuum von den flüchtigen SS. befreit, der Rückstand, in W. gelöst, nochmals im Vakuum destilliert. Aus der konz. wss. Lsg. schieden sich nach mehrtägigem Stehen kleine, scheinbar rhombische Krystalle, F. 160—161°, ll. in A. und Ä., wl. in k. W. (Kalksalz, $C_5H_4O_4Ca + H_2O$, feine, farblose Nädelchen). Die Identität des entstandenen Körpers mit *Itakonsäure*, $C_5H_6O_4$, bewies Vf. noch durch seine Umwandlung in *Citrakonsäure* beim Erhitzen auf 220—230°, erkannt am *Citrakonanil*, $C_{11}H_9NO_2$, Krystallnadeln, F. 97—98°, sowie durch Darst. von *Pseudoitakonanilsäure*, $C_{11}H_{11}NO_3$, seidenglänzende Blättchen, F. 189°. — Neben Itakons. entsteht bei der Einw. von Brenztraubens. auf Malons. höchst wahrscheinlich *Citramalsäure*, identifiziert durch ihr Kalksalz, $2C_5H_6CaO_5 + 3H_2O$, u. ihr Zinksalz, $2C_5H_6ZnO_5 +$

$3H_2O$, und eine andere *Säure* von gleicher Zus. Im Destillat dieser beiden Säuregemische, $C_5H_8O_5$, liefs sich CO_2 und *Citrakonsäure* nachweisen. Jedoch ist die B. der Itakons. nicht als sekundäre Rk., durch Wasserabspaltung aus zuerst entstandener Citramals. oder durch Umwandlung von Citrakons. zu erklären, da letztere S. überhaupt nicht bei der Einw. von Brenztraubens. auf Malons. entsteht, u. die Citramals. erst bei 200° W. abspaltet. Vielmehr nimmt Vf. an, dafs in der von ihm benutzten Brenztraubensäure, wenn auch nur geringe Mengen, ihrer „Enol"-Form, d. h. der α-Oxyakryls., vorhanden waren; die B. der Itakons. wäre danach folgendermafsen zu erklären:

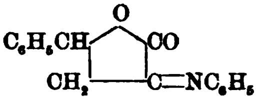
$$\underset{\alpha\text{-Oxyakrylsäure}}{CH_2{=}C(OH){-}COOH} + CH_2(COOH)_2 = \underset{\text{Itakonsäure}}{CH_2{=}C(COOH){-}CH_2{-}COOH} + H_2O + CO_2.$$

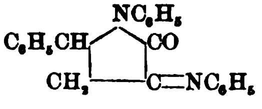
Entgegen SCHIFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 603; C. **98**. I. 1097) beobachtete auch Vf. beim Versetzen von frisch bereitetem, mittels CO_2 vom anhaftenden Chlor befreitem und schnell abfiltriertem äth. $FeCl_3$ mit 10 Tropfen Brenztraubens., bezw. ihres Esters deutliche Rotfärbung, die allerdings bei Anwendung äth. $FeCl_3$ in Bzl. weit schwächer ausfiel, weil die Brenztraubens. in Bzl. swl. ist. Jedenfalls zeigte die $FeCl_3$-Probe deutlich das Vorhandensein einer Gruppe $-CO-C(OH){=}C-$ an, so dafs die Auffassung des Vf.'s berechtigt erscheint. (Monatshefte f. Chemie **20**. 467 bis 479. 30/6. [4/5.*].) ROTH.

Karl Garzarolli-Thurnlackh, ***Über die Einwirkung von Benzylidenanilin auf Brenztraubensäure und ihren Äthylester.*** (Vergl. SCHIFF und BERTINI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 601; C. **97**. I. 910; SCHIFF und GIGLI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1306; C. **98**. II. 191.) Zu einer Lsg. von Benzylidenanilin in dem zehnfachen Gewicht Bzl. wurde die molekulare Menge Brenztraubensäureester in 5%ig. Benzollsg. gefügt. Aus 96%ig. A. kleine, silberweifse, glänzende Nadeln, $C_{22}H_{18}N_2O$, F. 225°, wl. in k. A. und Bzl., ll. in Essigs., die in der Kälte weder von Alkalien, noch von SS. angegriffen werden (Ausbeute 90% der Theorie). Im Filtrat von den Krystallen liefs sich Benzaldehyd als Benzalphenylhydrazid, F. 153°, nachweisen, die Rk. war danach im folgenden Sinne verlaufen:

$$2C_6H_5N{=}CH\cdot C_6H_5 + C_3H_3(C_2H_5)O_3 = C_{22}H_{18}N_2O + C_7H_6O + C_2H_5OH.$$

Auch bei der Einw. von Benzylidenanilin auf Brenztraubens. in äth. Lsg., sowie auch bei Vermeidung jedes Lösungsmittels entstand eben dieselbe Verb. $C_{22}H_{18}N_2O$, welche auch DOEBNER (LIEBIG's Ann. **242**. 290) bei der Einw. von Anilin auf die äth. Lsg. eines Gemisches von Brenztraubens. und Benzaldehyd erhalten hatte. Bei der Wiederholung der SCHIFF'schen Verss., bei der Einw. von 5 g Brenztraubens. auf 10 g Benzylidenanilin in je 120 ccm Bzl., entstand neben der DOEBNER'schen Base das SCHIFF'sche *Dihydrodiphenyldiketopyrrol*, $C_{16}H_{13}NO_2$, feine, silbergraue, glänzende Blättchen, F. 148°. Letztere Verb. giebt in Benzollsg. mit äth. $FeCl_3$-Lsg. eine schwache Rotfärbung, dürfte daher ein Gemisch einer Keto- u. Enolverb. darstellen.

I. 

II. 

— Zur Erklärung der Rk. nimmt Vf. an, dafs die Brenztraubens. das Benzylidenanilin spaltet u. Anilbrenztraubens. bildet, die mit dem abgeschiedenen Benzaldehyd sich zur α-Anil-γ-oxyphenylbutters., $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(COOH){=}NC_6H_5$, vereinigt. Diese S. könnte einerseits ein Lakton bilden, das die Zus. des SCHIFF'schen Körpers (Formel I.) hätte, andererseits sich mit dem Benzalanilin unter Abscheidung von

Benzaldehyd zu einem Anilid verbinden, das unter Wasseraustritt den DOEBNER'schen Körper, das *1-Phenyl-3-anil-4-keto-N-phenylpyrrolidin* (II.) liefern würde. Doch kann unter bestimmten Bedingungen die Rk. wohl auch in der von SCHIFF (l. c.) angenommenen Weise vor sich gehen und zur SCHIFF'schen Base führen. (Monatshefte f. Chemie **20**. 480—87. 30/6. [4/5.*].) ROTH.

Zd. H. Skraup, *Notizen über Cellulose und Stärke.* Bei der Behandlung der in der Überschrift genannten Substanzen mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefels. nach FRANCHIMONT entstehen, wenn man mit wenig S. u. bei niederer Temperatur arbeitet, im allgemeinen kompliziertere Verbb., als wenn man die Säuremenge und die Temperatur erhöht. Unter ersteren Bedingungen gab *Stärke* ein Prod., das nach Verseifung mit Alkalien die wesentlichen Eigenschaften der *„löslichen Stärke"* zeigte. — Aus *Rohrzucker* wurde bei energischer Acetylierung, neben nicht krystallisierenden Körpern, *Pentacetylglucose* vom F. 113° erhalten. — Als *Cellulose* mit Acetanhydrid und Schwefels. erwärmt wurde, bildete sich ein aus A. oder Essigester in Nadeln vom F. 228° krystallisierendes Prod., das jedenfalls identisch ist mit der von FRANCHIMONT als elffach acetylierte Triglykose beschriebenen Substanz. Nach den Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen des Vf.'s dürfte der Körper jedoch eine Pentaacetylhexose oder das Heptaacetylderivat eines siebensäurigen A. sein; aus der mit KOH verseiften Verb. erzeugte Phenylhydrazin ein orangegelbes, bei 194° schm. Hydrazon, das dem der Mannose in den meisten Stücken ähnelt. — Erwähnt sei noch, daſs die bei schonender Acetylierung aus Stärke und Cellulose vom Vf. erhaltenen Derivate mehr Acetylgruppen enthielten, als sich nach den bisher üblichen Bruttoformeln berechnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2413—14. 25/9. [14/8.] Chem. Inst. d. Univ. Graz.) STELZNER.

G. Bumcke und **R. Wolffenstein**, *Über Cellulose.* Da die Cellulose leicht in Dextrin und Glukose spaltbar ist, so wird sie allgemein als ein Kondensationsprod. dieser beiden angesehen; von Derivaten, bezw. intermediären Abbauprodd. sind bisher nur die *Oxycellulose* und die *Hydrocelluse* beschrieben. Erstere bildet sich durch Einw. verschiedener Oxydationsmittel auf Cellulose, doch weichen die bisherigen Angaben über sie ebenso voneinander ab, wie die über die Hydrocellulose, welche durch Wasseraddition mittels SS. oder Alkalien aus der Cellulose hervorgeht. Die Vff. fanden, daſs eine Oxydation der Cellulose ohne gleichzeitige Hydrolyse nicht möglich ist; als sie Cellulose mit H_2O_2 behandelten, wirkte dieses, analog wie auf Rohrzucker, vorwiegend invertierend unter B. von *Hydralcellulose*, welche die Eigenschaften eines Aldehyds zeigt und durch Alkalien in Cellulose und *Acidcellulose* zerlegt wird. Diese Acidcellulose, welche auch direkt aus Cellulose durch Behandlung mit NaOH oder SCHWEIZER's Reagens erhältlich ist, verhält sich ganz wie eine S. u. geht beim Trocknen in ein Lakton über. — Auch die Nitroprodukte der Cellulosen sind nicht Derivate der Cellulose selbst, sondern Nitrohydrocellulosen; aus Cellulose, Hydral- und Acidcellulose wurden durch Nitrierung unter gleichen Bedingungen identische Nitrokörper erhalten.

I. *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cellulose.* Als Cellulose verwendeten die Vff. Filtrierpapiermasse von SCHLEICHER & SCHÜLL, die fast aschenfrei war, nach dem Ergebnis der mikroskopischen Prüfung aus viel Baumwolle und nur wenig Leinen bestand und bei der Analyse auf die Formel $(C_6H_{10}O_5)_x$ stimmende Werte gab. Bei der Behandlung mit destilliertem H_2O_2 von 4—60% zerfiel das Material bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger schnell zu einem weiſsen Pulver, das auſserordentlich hygroskopisch war. Die Analysen dieser Hydralcellulose gaben auf die Formel $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ (oder ihr nahestehende) passende Zahlen; die Substanz wirkt auf FEHLING'sche Fl. und ammoniakalische Silberlösung stark reduzierend, rötet fuchsinschweflige Säure, giebt mit Jodjodkaliumlösung keine

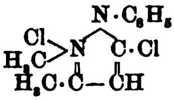
Bläuung und liefert mit Phenylhydrazin ein schwer zu reinigendes Hydrazon $C_{36}H_{62}O_{30}\cdot N_2H\cdot C_6H_5$, welches in Natronlauge zum Teil unzers. l. ist. Die Hydralcellulose mit FEHLING'scher Lsg., wie den Traubenzucker zu titrieren, gelingt nicht; der Endpunkt der Rk. ist nicht scharf, da das Reagens bis zur B. von Acidcellulose einwirkt, die auch entsteht, wenn man 1 Teil Hydralcellulose mit 10 Teilen 10%ig. NaOH konz. aufkocht und das Filtrat mit SS. fällt; hierbei entstehen etwa $^1/_3$-Acidcellulose und $^2/_3$ Cellulose.

II. In der *Einwirkung von Natronlauge auf Cellulose* bietet sich anscheinend der bequemste Weg zur Darst. der Acidcellulose; man kann nämlich die Cellulose durch wiederholtes Aufkochen mit 30%ig. Lauge völlig hydrolysieren. Acidcellulose gewinnt man ferner, allerdings mit etwas Hydralcellulose verunreinigt, wenn man Cellulose in SCHWEIZER's Reagens unter Schütteln l. u. das Filtrat ansäuert. Noch feuchte Acidcellulose ist in 8%ig. NaOH unverändert l., in Ammoniak aber unl.; sie zeigt saure Rk. und besitzt keine Aldehydeigenschaften mehr; in konz. Salzsäure l. sie sich zunächst unverändert, bei längerer Einw., sowie beim Erwärmen tritt jedoch Hydrolyse ein, und die Flüssigkeit reduziert dann FEHLING'sche Lösung stark. Trocknet man Acidcellulose, so giebt sie 1 Mol. H_2O ab und geht in eine hellgraue, äufserst harte u. spröde M. von hornartiger Beschaffenheit über, die in NaOH unl. und durch Salzs. nicht mehr leicht spaltbar ist. Die Vff. bezeichnen diese Substanz, für welche sie die Zus. $C_{36}H_{60}O_{31}$ ermittelten, als *Acidcelluloselakton*.

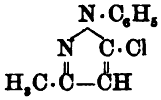
III. *Nitrohydrocellulosen* von gleichen Eigenschaften entstehen, wie schon eingangs erwähnt, aus Cellulose, Acid- und Hydralcellulose mittels Salpeters. Nitriert man in der Art, dafs man 4 g Material allmählich mit dem 10fachen Gewicht S. der D. 1,48 verrührt und dann auf 85° erwärmt, so entwickelt sich kein CO_2 und fällt beim Eingiefsen des Reaktionsprod. in W. ein flockiger Nd. aus, welcher zum gröfsten Teil in Aceton l. ist. In der Acetonlsg. sind zwei Nitrokörper vorhanden, die durch A. weiter getrennt wurden; das in A. ll. Produkt ist eine zerreibliche M., das in diesem Solvens unl. bildet nicht zerreibliche, zusammenhängende Films, welche die auffallende Eigenschaft besitzen, von Platinblech angezogen zu werden. Die Nitroprodd. erwiesen sich als Gemische von etwa $^2/_3$ Trinitro- mit $^1/_3$ Dinitrohydrocellulose; der Explosionspunkt lag bei ca. 190°. Mit diesen Substanzen, welche eine schwache Rechtsdrehung zeigten, wurden nach dem Verf. von LANDSBERGER Mol.-Gew.-Bestimmungen ausgeführt; die erhaltenen Zahlen lassen für die Hydralcellulose auf die Formel $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ schliefsen, wonach der Cellulose selbst die Formel $C_{72}H_{120}O_{60}$ zukommen würde (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2493—2507. 25/9. [10/7.*]. Organ. Lab. d. Kgl. Techn. Hochule. Berlin.) STELZNER.

A. Michaelis und **R. Pasternack**, *Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol und dessen Derivate.* Bei der *Einwirkung von $POCl_3$ auf Antipyrin* entsteht als Hauptprod. das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols (I.); nebenher bildet sich ein Öl, welches das dem Chlormethylat zu Grunde liegende 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol (II.) ist, nicht ein Dimethylderivat, wie MICHAELIS u. RÖHMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3193; C. **99**. I. 341) angenommen haben. Erhitzen

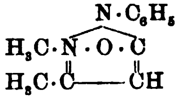
I.



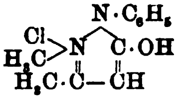
II.



III.



IV.



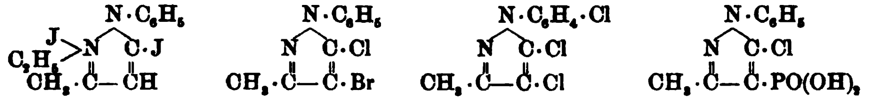
dieser Base mit CH_3J ergiebt das dem Chlorid I. entsprechende Jodid, die Einw. von C_2H_5J führt dagegen zum Jodäthylat des analogen Jodpyrazols. Beim Eindampfen mit verd. NaOH liefert das Chlormethylat glatt Antipyrin, während durch Ag_2O

ein Hydroxyd erzeugt wird, das beim Eindampfen einer Lsg. in salzsaures Antipyrin übergeht. — Diese glatt verlaufenden Rkk. erklären sich nach Ansicht der Vff. am besten, wenn man für das Antipyrin die schon von KNORR (LIEBIG's Ann. **293**. 27; C. **96**. II. 1024) diskutierte, später aber wieder verworfene Phenolbetaïnformel (III.) annimmt, und dessen Chlorhydrat dann gemäfs IV. formuliert. Die alsdann hervortretende Analogie der Formeln I. des Chlormethylats und IV. des Antipyrinchlorhydrats wird durch das ähnliche Verhalten der beiden Verbb. gegen $FeCl_3$ u. N_2O_3 bestätigt. — Ferner weist das Phenylmethylchlorpyrazol (II.) mit α-Chlorchinolin im Verhalten gegen Jodalkyle und Natronlauge (vgl. ROSER, LIEBIG's Ann. **282**. 373; C. **95**. I. 89) Übereinstimmung auf.

Experimenteller Teil. *1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (II.) stellt man am besten nach MICHAELIS und RÖHMER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2907; C. **99**. I. 31) durch Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit $POCl_3$ (1 : $1^1/_2$ Mol.-Gew.) auf 150—160° dar, das Oxychlorid kann jedoch auch durch das Trichlorid ersetzt werden; dickliche Fl. von eigentümlichem Geruch; D^{18}. 1,1999; Kp_{10}. 134°; Kp_{20}. 148°; Kp_{760}. 261°. Die Verb., die als Nebenprod. auch beim Erhitzen von Antipyrin mit $POCl_3$ entsteht, ist eine nur schwache Base. — Chlorhydrat, $C_{10}H_9N_2Cl \cdot HCl$. Nadeln; F. 87—88°; äufserst hygroskopisch; zerfliefst an der Luft unter B. von freier Base und Salzs. — Pt-Salz, $(C_{10}H_9N_2Cl \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Blättchen, die bei 100° wasserfrei werden und bei 174° schm. — *Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols* (I.) entsteht beim 12-stünd. Erhitzen von Antipyrin mit $POCl_3$ (1 : $1^1/_2$ Mol.-Gew.) auf 150°, neben Base II., ferner wurde es aus dem Jodmethylat der letzteren durch Digerieren mit AgCl dargestellt; grofse, derbe Krystalle aus A. + Ä., die 2 Mol. H_2O enthalten, an der Luft feucht werden und über Schwefels. verwittern; schm. wasserhaltig bei 116—117°; wasserfrei bei 224°; zerfällt bei höherem Erhitzen unter Abspaltung von CH_3Cl; ll. in W., A., CH_3Cl; unl. in Ä.; die wss. Lsg. giebt auch in starker Verdünnung mit vielen Alkaloidreagenzien Fällungen. — Pt-Salz, $(C_{11}H_{12}N_2Cl)_2PtCl_6$. Gelbbrötliche oder bräunliche, schmale Blättchen aus W.; F. 218°. — Au-Salz, $(C_{11}H_{12}N_2Cl) \cdot AuCl_4$. Sehr schmale, hellgelbe Blättchen; F. 145°. — Pikrat, $C_{11}H_{12}N_2Cl \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Blätter aus Wasser; F. 146°. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_{11}H_{12}N_2Cl_2 \cdot HgCl_2$. Durchsichtige, derbe Krystalle aus verd. Lsg.; F. (unscharf) 98°. — Die Umwandlung des Chlormethylats in Antipyrin vollzog sich leicht beim Eindampfen mit 10%ig. NaOH. — Die stark alkalisch reagierende Lsg. des aus dem Chlormethylat durch Ag_2O erhaltenen *Hydroxyds*, $C_{10}H_9N_2Cl \cdot CH_3 \cdot OH$, lieferte beim Eindampfen *salzsaures Antipyrin [= 1-Phenyl-3-methyl-5-oxypyrazol-2-chlormethylat* (IV.)*]*. — *1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazolbrommethylat*, $C_{10}H_9N_2Cl \cdot CH_3Br$, aus II. und Brommethyl bei 100°; Nadeln aus A. + Ä.; F. 256°; sll. in W., A.; unl. in Ä. — *Perbromid*, $C_{11}H_{12}N_2ClBr \cdot Br_2$. Gelbe Blättchen aus A. F. 136°; giebt leicht, z. B. beim Erhitzen mit W., 2 Atome Brom ab. — *1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazoljodmethylat*, $C_{10}H_9N_2Cl \cdot CH_3J$. Nadeln aus A.; ll. in A., h. W.; unl. in Ä. — *Perjodid*, $C_{11}H_{12}N_2ClJ \cdot J_4$. Dunkle, jodähnliche Blättchen mit grünem Oberflächenschimmer aus A.; F. 64°; swl. in W., leichter in h. A., Eg. — Das *1-Phenyl-3-methyl-5-jodpyrazoljodäthylat* (V.) wurde erhalten, als 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol 6 Stdn. mit Jodäthyl auf 150° erhitzt wurde; Nadeln aus W.; F. 240° unter Zers.; mäfsig l. in sd. W., h. A. — Das analoge *Chloräthylat*, $C_{10}H_9N_2J \cdot C_2H_5Cl$, wird aus A. durch Ä. gefällt, schm. bei 222° unter Zers. u. zerfällt beim Destillieren im luftverd. Raum in fl. *1-Phenyl-3-methyl-5-jodpyrazol* und C_2H_5Cl. — *1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol* (VI.) entsteht in Form seines durch NaOH leicht zers. Perbromids (F. 99°) beim Zufügen von Brom zu PAe.-Lsgg. von II.; seidenglänzende Nadeln aus verd. A.; F. 56°; l. in konz. Salzsäure. — *1-Phenyl-3-methyl-4,5-dichlorpyrazol*, $C_{10}H_8N_2Cl_2$, bildet sich, neben dem Trichlorderivat (VII.), beim Einleiten von Chlor in 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol, wird aber besser durch vierstündiges

Erhitzen genannter Base mit PCl_5 auf 120° bereitet; Nadeln aus A.; F. 55°; in konz. Salzs. l. — Durch vierstündiges Erhitzen mit CH_3J auf 100—120° geht es in das *1-Phenyl-3-methyl-4-jod-5-chlorpyrazoljodmethylat*, $C_{10}H_8N_2ClJ \cdot CH_3J$, über; Nadeln aus h. W.; F. 229° unter Zers. — *1-p-Chlorphenyl-3-methyl-4,5-dichlorpyrazol* (VII.)

V. VI. VII. VIII.



stellt man durch längeres Einleiten von trockenem Cl in 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol her; Nadeln aus A.; F. 130°; noch schwach basisch. — Erhitzt man Antipyrin mit $POCl_3$ 12 Stdn. auf 200°, so entsteht, neben Base II., die *1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-phosphinsäure* (VIII.), die auch erhältlich ist, wenn man 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol oder dessen Chlormethylat mit $POCl_3$ auf 200° erhitzt und das resultierende Oxychlorphosphin, $C_{10}H_8N_2Cl \cdot POCl_2$, mit Wasser zerlegt; derbe Blättchen; F. 191°; wl. in k. W., Ä.; zll. in h. W., A. — Ag-Salz, $C_{10}H_8N_2 \cdot Cl \cdot PO_3Ag_2$. Weißes, amorphes Pulver; unl. in Wasser, ll. in Ammoniak. — Durch Eindampfen mit verd. Salzs. wird die Phosphins. nicht verändert, durch Erhitzen mit konz. S. auf 150° jedoch in 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol und Phosphorsäure gespalten; beim Erhitzen für sich zerfällt sie in das gleiche Pyrazolderivat u. Metaphosphors., HPO_3. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2398—2412. 25/9. [August.] Chem. Inst. d. Univ. Rostock.) STELZNER.

P. Jannasch u. **A. Rathjen**, *Über die Einwirkung von Äther und Aluminiumchlorid auf aromatische Verbindungen.* Wie JANNASCH u. BARTELS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1716; C. **98**. II. 423) gezeigt haben, läßt sich durch Erhitzen von Bzl. mit Ä. und $AlCl_3$ sehr leicht Hexaäthylbenzol bereiten; diese Rk. ist großer Ausdehnung fähig, da sich in gleicher Weise auch Phenole und aromatische Basen äthylieren lassen. — Als gleiche Teile *Phenol* und Äthyläther mit 4 Tln. $AlCl_3$ auf 145° erwärmt wurden, ließen sich aus der bei 235—245° sd. Fraktion des Prod. reichliche Mengen *3,5-Diäthylphenol*, $(C_2H_5)_2C_6H_3 \cdot OH$, abscheiden; glänzende, spröde Nadeln oder derbe Prismen aus PAe.; F. 77°; Kp. 239°; swl. in W.; sll. in A., Ä., Bzl., $CHCl_3$; $FeCl_3$ färbt die Lsg. in sehr verd. A. nicht. — *3,5-Diäthyl-2,4,6-tribromphenol*, $(C_2H_5)_2C_6Br_3 \cdot OH$, durch Bromierung in Eg. erhalten; seidenglänzende Nadeln aus Eg.; F. 128°. — *3,5-Diäthyl-2,4,6-trinitrophenol*, $(C_2H_5)_2C_6(NO_2)_3 \cdot OH$, bildet sich, wenn man zur eisgekühlten Eg.-Lsg. des Diäthylphenols rauchende Salpeters. fügt; große, rhombische Krystalle aus Essigs.; gelbgefärbte Blätter, bei langsamer Verdunstung sehr schöne klare Rhomboeder aus Lg.; mit gelber Farbe in W. l., doch schwerer als Pikrins.; ll. in A., Ä., Bzl. — Anilinsalz. Goldgelbe Nadeln; F. 91°. Erhitzt man ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Phenol mit 2 Mol.-Gew. Ä. und 4 Mol.-Gew. $AlCl_3$, so entsteht ein *Tetraäthylphenol*, $(C_2H_5)_4C_6H \cdot OH$; breite Nadeln; F. 45°; Kp. 270—271°; swl. in W. und verd. NaOH, sonst sll. — *2,6-Diäthyl-4-oxybenzaldehyd*, $(C_2H_5)_2C_6H_2(OH) \cdot CHO$, aus Diäthylphenol nach GATTERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1766; C. **98**. II. 427) synthetisiert; Nadeln aus Lg.; F. 107°; Kp_{16}. 192 bis 196°. — Aus Anilin wurde mit Ä. u. $AlCl_3$ ein *Tetraäthylanilin* erhalten, dessen Chlorhydrat in Nadeln krystallisiert, während das Oxalat perlmutterglänzende Blätter bildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2391—94. 25/9. [August.] Univ.-Lab. Heidelberg.)

STELZNER.

M. Nencki, *Über organische Synthesen mittels Eisenchlorid.* Bei der Fortführung der früheren Arbeiten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1766—79; C. **97**. II. 479 bis 481) wurde das Augenmerk speziell auf die Aufklärung des Mechanismus der

$FeCl_3$-Synthesen und auf die Frage gerichtet, ob in der Wirkung des $FeCl_3$ und $AlCl_3$ Unterschiede zu konstatieren sind. In ersterer Beziehung ergab sich, daſs die von GUSTAVSON für die Wirkung des $AlCl_3$ gefundene Erklärung auch für das $FeCl_3$ gilt. Wie sich an der Synthese des *Benzophenons*, $CO(C_6H_5)_2$, aus Bzl. u. Benzoylchlorid in Ggw. von $FeCl_3$ zeigen lieſs, entsteht zunächst eine additionelle Verb. des $FeCl_3$ mit dem Chlorid, dann reagiert das hierdurch besonders beweglich gewordene Cl des Säurechlorids mit einem H-Atom des KW-stoffes unter Entw. von Salzs., es entsteht ein Doppelsalz vom Typus $(R\cdot CO\cdot C_6H_5, FeCl_3)_2\cdot R\cdot CO\cdot Cl, FeCl_3$, u. dieses wird durch W. in das Keton, organische S., Salzs. und $FeCl_3$ zerlegt. In dem angeführten Beispiel bildete sich eine *Verbindung* $C_{33}H_{25}Cl_{10}Fe_3O_3 = (C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5, FeCl_3)_2\cdot C_6H_5\cdot CO\cdot Cl, FeCl_3$, eine gelbbraune, krystallinische M., die an der Luft zerflieſst, in A. und Ä. ll., in Bzl. weniger und in Lg. nicht l. ist; beim Aufbewahren zers. sie sich langsam unter Entw. von HCl; W. zerlegt sie unter Abscheidung öliger, bald erstarrender Tropfen, die ein Gemisch von Benzoës. und Benzophenon sind. — Bezüglich der spezifischen Wirkung des $FeCl_3$ lieſs sich feststellen, daſs in seiner Anwesenheit die einatomigen Phenole Mono-, die zwei- und dreiatomigen Phenole dagegen Disubsitutionsprodd. liefern; hervorzuheben ist auch, daſs bei der Einw. organischer Chloride auf Phenole in Ggw. von $FeCl_3$ nicht nur H-Atome des Benzolkernes, sondern auch der Hydroxylgruppen substitutiert werden können, also Äther entstehen; ferner zeigt sich neben der von THOMAS (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1211; C. **98**. I. 1229) beobachteten chlorierenden Wirkung des $FeCl_3$, manchmal auch eine oxydierende (vgl. die folgenden Reff.). — Aus *Phloroglucin*, $C_6H_3(OH)_3^{1,3,5}$, und Acetylchlorid + $FeCl_3$ entstanden weiſse Nadeln, wahrscheinlich ein Gemenge des Mono- und Diacetylesters des *C-Diacetophloroglucins*, $(CH_3\cdot CO)_2\cdot C_6H(OH)_3$. Letzteres, durch Verseifen des Acetats mit 70%iger Schwefels. gewonnen, kam aus viel W. in Krystallen heraus, die in A. und Ä. ll. waren und eisengebeizte Baumwolle rosarot färbten. Die Ausbeute betrug nur wenige Prozente, im Gegensatz zum Phloroglucintrimethyläther, der bei der gleichen Rk. nach KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2261; C. **99**. II. 714) den Phloracetophenontrimethyläther in quantitativer Menge liefert. — C-Diacetophloroglucin reagiert mit je zwei Äquivalenten Phenylhydrazin und Hydroxylamin unter B. von Pyrazolin-, bezw. Isoxazolderivaten; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. himbeerrot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2414—19. 25/9. [12/8.].)

STELZNER.

N. Meissel, *Synthesen einiger organischer Verbindungen mittels Eisenchlorid* Die Fortführung der Verss. von NENCKI und STOEBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1768; C. **97**. II. 479) über die Synthesen aromatischer Ketone aus KW-stoffen und Säurechloriden in Ggw. von $FeCl_3$ ergab Folgendes: Überdeckt man 100 g $FeCl_3$ mit CS_2 und tropft innerhalb 3/4 Stunden ein Gemisch von 100 g *m-Xylol*, $C_6H_4(CH_3)_2^{1,3}$, mit 75 g Acetylchlorid ein, so erhält man, wie beim Arbeiten mit $AlCl_3$ nach CLAUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 230), zu 75% der Theorie *2,4-Dimethylacetophenon*, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot COCH_3$ (angenehm riechendes Öl; D_{15}. 1,0121; Kp. 227 bis 228°); als Nebenprod. tritt *2,4-Dimethylbenzoësäure*, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot COOH$, auf. — In gleicher Weise wurden aus m-Xylol mittels Benzoylchlorid das *2-4-Dimethylbenzophenon*, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot COC_6H_5$, und aus *Cymol* mittels Acetylchlorid das *Cymolacetophenon*, $CH_3\cdot C_6H_3(COCH_3)\cdot CH(CH_3)_2$ (gelbliche Fl; D^{15}. 0,9715; Kp. 240—242°), gewonnen, Verbb., welche mittels $AlCl_3$ schon von ELBS (J. pr. Ch. [2] **35**. 465; C. **87**. 899) u. SÖLLSCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1682), bezw. CLAUS u. CROPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 232) und neuerdings nach einem verbesserten Verf. von VERLEY (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 913; C. **97**. II. 1171) dargestellt worden sind. — Toluol kondensiert sich mit *tert.* Butylchlorid in Ggw. von $AlCl_3$ zu *m-tert.* Butyltoluol (BAUR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2832; **27**. 1606; C. **91**. II. 800; **94**. II. 276), bei Anwesenheit von $FeCl_3$ dagegen zur p-Verb. (BIALOBRZESKI, Ber.

Dtsch. chem. Ges. **30**. 1773; C. **97**. II. 480); in p-Xylol ist der $C(CH_3)_3$-Rest durch $FeCl_3$ nicht einzuführen, dagegen war aus p-*tert*. Butyltoluol und Acetylchlorid mittels $FeCl_3$ das *Methyl-tert.-butylacetophenon*, $(CH_3)_3C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot COCH_3$, darstellbar; gelbliches Öl; D^{15}. 0,9541; Kp. 240—245°; unl. in W.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. kirschrot. — Wie A. Hinsberg fand, entsteht aus Bzl., CCl_4 und $FeCl_3$ *Triphenylchlormethan*, $(C_6H_5)_3C\cdot Cl$, welches von W. in *Triphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_3C\cdot OH$, umgewandelt wird (Ausbeute >75%); aus Bzl., $CHCl_3$ und $FeCl_3$ wird ein Gemisch von *Triphenylmethan*, $CH(C_6H_5)_3$, mit Triphenylcarbinol erhalten. — *Chlorameisensäureisoamylester*, $Cl\cdot CO\cdot OC_5H_{11}$, lieferte mit Phenol und $FeCl_3$ unter Entw. von CO_2 *p-Isoamylphenol*, $C_5H_{11}\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Liebmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1814); analog ergab Chlorameisensäureäthylester *p-Äthylphenol*, $C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot OH$, allerdings nur in geringer Menge. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2419—23. 25/9. [12/8.].)

Stelzner.

A. Gurewitsch, *Über die Einwirkung des tertiären Butylchlorids auf die zweiatomigen Phenole bei Gegenwart von Eisenchlorid.* Während das normale u. sekundäre Butylchlorid durch $FeCl_3$ mit Phenolen nicht in Rk. zu bringen sind, wirkt die tertiäre Verb. unter diesen Bedingungen besonders leicht ein. Aus *Resorcin*, $C_6H_4(OH)_2^{1,3}$, und *tert. Butylchlorid*, $(CH_3)_3C\cdot Cl$, entstand der *Di-tert.-butylresorcinmonobutyläther*, $(C_4H_9)_2C_6H_2(O\cdot C_4H_9)\cdot OH$; schuppenförmige Krystalle aus verd. A.; F. 99°; unl. in W.; wl. in A., $CHCl_3$; ll. in Ä., Lg., h. Bzl., Eg. — Lieferte beim Kochen mit 5%ig. KOH *Di-tert.-butylresorcin*, $(C_4H_9)_2C_6H_2(OH)_2$, das auch direkt erhältlich ist, wenn man Resorcin mit tert. Butylchlorid durch $AlCl_3$ vereinigt; cholesterinähnliche Täfelchen, die beim Fällen aus alkal. Lsg. 2 Mol. H_2O enthalten, welche sie über Schwefels. leicht abgeben; F. 116—118°; unl. in W., l. in ca. 37 Tln. Bzl. von 23°, sonst ll. — Diacetylverb., $(C_4H_9)_2C_6H_2(O\cdot COCH_3)_2$. Krystalle; F. 138°; ll., außer in W. — Aus *tert. Amylchlorid*, Resorcin und $FeCl_3$ geht leicht verharzendes *Di-tert.-amylresorcin*, $(C_5H_{11})_2C_6H_2(OH)_2$, hervor; Nadeln aus Essigs.; F. 67°; unl. in W.; ll. in A., Ä., Eg., h. Bzl. — Diacetylprod., $(C_5H_{11})_2C_6H_2(O\cdot COCH_3)_2$. Krystallinisch; F. 87—88°. — *Brenzkatechin*, $C_6H_4(OH)_2^{1,2}$, giebt mit *tert.* Butylchlorid und $FeCl_3$ ein *Di-tert.-butylbrenzkatechin*, $(C_4H_9)_2C_6H_2(OH)_2$; goldgelbe Nadeln aus Bzl.; F. 85—86°; unl. in W., sonst ll.; $FeCl_3$ färbt die Lsgg. dunkelgrün. — *Hydrochinon*, $C_6H_4(OH)_2^{1,4}$, giebt bei derselben Rk. unter gleichzeitiger Oxydation ein *Di-tert.-butylbenzochinon*, $(C_4H_9)_2C_6H_2(:O)_2$; Krystalle aus verd. A.; F. 150—151°; unl. in W.; wl. in k. A.; ll. in h. A., Eg., Ä., Bzl., Lg., $CHCl_3$. — Monophenylhydrazon, $(C_4H_9)_2C_6H_2(:O)(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)$. Hellbraune Krystalle aus Bzl.; F. 212°. — Aus Phenol und tert. Butylchlorid bildet sich in Ggw. von $FeCl_3$ das *tert. Butylphenol*, $C_4H_9\cdot C_6H_4\cdot OH$, vom F. 97,5°, welches Liebmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1842) aus Phenol, Isobutylchlorid und $ZnCl_2$ gewonnen hat. — Analog entsteht aus tert. Amylchlorid und Phenol durch $FeCl_3$ das *p-tert. Amylphenol*, $C_5H_{11}\cdot C_6H_4\cdot OH$, vom F. 93,5°, identisch mit dem von Liebmann bei Anwendung von $ZnCl_2$ aus dem sekundären Chlorid gewonnenen Prod. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2424 bis 2428. 25/9. [12/8.].)

Stelzner.

L. Rózycki, *Über das Di-tert.-butylpyrogallol. Pyrogallol*, $C_6H_3(OH)_3^{1,3,5}$, liefert mit *tert.* Butylchlorid u. $FeCl_3$ ein *Di-tert.-butylpyrogallol*, $(C_4H_9)_2C_6H(OH)_3$; Nadeln aus Lg.; F. 119°; swl. in W., sonst ll. — Triacetylprod., $(C_4H_9)_2C_6H(O\cdot COCH_3)_3$. Krystalle aus A.; F. 163°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2428—29. 25/9. [12/8.].) Stelzner.

G. von Georgievics, *Über die Kondensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol.* (Vergl. Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien. **1898**. 365; C. **99**. I. 254.) Bei der Kondensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol, beim Erhitzen für sich allein oder mit konz. H_2SO_4, bildet sich der Hauptsache nach ein Farbstoff, der Thonerdebeizen rötlichbraun anfärbt, aber mit Gallein keine Ähnlichkeit besitzt.

Daneben entstehen noch zwei Farbstoffe, von denen der eine Thonerdebeizen bräunlichgelb, der andere ziegelrot anfärbt; letzterer färbt eigentümlicherweise auf einem mit Thonerde- und Eisenbeizen bedruckten Stoff nur die ersteren. Kondensiert man aber Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol mit geschm. Chlorzink, so erhält man neben den genannten Farbstoffen einen farblosen Körper, der aber auch Beizen färbt, und das gesuchte Analogon des Galleïns, das *Pyrogallolsuccineïn*, ist. In der Lichtechtheit ist letzteres dem Galleïn etwas überlegen, doch sind die Eisen-, Aluminium- und Chromlacke der beiden Farbstoffe in ihrer Nuance einander fast völlig gleich. Pyrogallolsuccineïn, in den gewöhnlichen Solvenzien, fast unl., löst sich in Alkalien mit schön blauer Farbe, die durch Oxydation bald braun wird; beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 über 100° verliert es seinen Farbstoffcharakter; bei der Reduktion mit Zinkstaub und NaOH geht die blaue Farbe der Lsg. in Gelbbraun über, sie wird aber durch den O der Luft sofort wieder in Blau verwandelt; beim Erhitzen auf 180° verliert der Farbstoff unter Schwärzung u. starkem Gewichtsverlust seine Löslichkeit in Alkali. Während dem Pyrogallolsuccineïn infolge seiner grofsen Ähnlichkeit mit Galleïn die *a.* Formel $\overbrace{CO-CH_2-CH_2-C}^{O}[C_6H_2(OH)_3]_2$ zukommt, ist der farblose Körper, der, ebenfalls swl., gegen Reduktionsmittel beständig ist, ein Osazon liefert, etc., als ein *Digallacyl* von der Formel $C_6H_2(OH)_3-CO-CH_2-CH_2-CO-C_6H_2(OH)_3$ aufzufassen.

Experimentelles. Pyrogallolsuccineïn. B. 10 g Bernsteinsteinsäureanhydrid werden mit 20 g Pyrogallol und 8—10 g geschmolzenes Chlorzink mehrere Stunden auf ca. 170° erhitzt. Das harzartige Reaktionsprod. wird durch nacheinander folgendes Auskochen mit A., W., Soda, HCl von den gleichzeitig entstandenen Farbstoffen befreit, durch Verreiben mit konz. H_2SO_4 in die Schwefelsäureverb. des Pyrogallolsuccineïns, dunkelblaue Krystalle, übergeführt, die durch W. zersetzt werden.

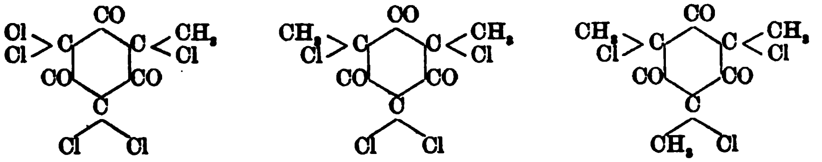
Pyrogallolsuccineïn, $C_{16}H_{14}O_8$, rotbraunes Pulver, geht beim Kochen mit A. und etwas konz. HCl in Lsg., nach dem Erkalten scheidet sich eine Verb., $C_{16}H_{14}O_8 + HCl$, metallisch glänzende Kryställchen u. mkr. braungelbe Platten ab, die bei 105 bis 110° quantitativ die HCl abspalten. — Digallacyl. 10 g Bernsteinsäureanhydrid + 20 g Pyrogallol werden zunächst auf ca. 150° erhitzt und dann ca. 8 g geschmolzenes $ZnCl_2$ zugesetzt (Ausbeute 15—20 %). Aus der Lsg. der Schmelze in W. + HCl scheidet sich nach 2tägigem Stehen das rohe Digallacyl ab, das durch Auskochen mit A. gereinigt wird. *Digallacyl*, $C_{16}H_{14}O_8$, aus A. feine glänzende Nadeln, aus Eg. silberglänzende Krystalle, in anderen Solvenzien fast unl., bei 270° dunkler werdend, ohne zu schmelzen, in Natriumbicarbonat unl., l. in Sodalsg. und starker NaOH mit gelber Farbe, giebt mit konz. H_2SO_4 eine schöne Farbenreaktion. Seine Lsg. in k. konz. H_2SO_4 verändert beim gelinden Erwärmen, sowie auf Zusatz von $FeCl_3$ momentan seine gelbe Farbe in ein intensives Violett, offenbar ein Oxydationsvorgang. Beim vorsichtigen Verdünnen dieser violetten Lsg. scheiden sich grüne, in W. ll. Flocken ab, die sich in H_2SO_4 wieder mit violetter Farbe lösen. — Bei $1^1/_2$ stündigem Kochen von Digallacyl mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bildete sich ein Gemisch von *Tetra-* und *Pentaacetylderivat*, Nädelchen, F. 230 bis 231°, ll. in k. Sodalsg., beim mehrstündigen Kochen entsteht das *Hexacetylderivat* $C_{16}H_8(C_2H_3O)_6O_8$, mikroskopische Prismen, F. 170—171° (schon einige Grade früher sinternd), unl. in Sodalsg., die mit konz. H_2SO_4 die für das Digallacyl charakteristische Farbenreaktion geben. *Digallacylosazon*, $C_{28}H_{26}N_4O_6 + C_2H_5OH$. B. Beim Kochen von Digallacyl mit Phenylhydrazin und A. bis zur vollständigen Lsg. Aus A. büschelförmig gruppierte, schwach gelbliche Nadeln, aus Prismen bestehend, bei 190° sich schwärzend, bei 206—207° zers.; giebt mit konz. H_2SO_4 die Farbenreaktion des Digallacyls. (Monatshefte f. Chemie **20**. 450—460. 30/6. [12/5.]. Chem. Lab. k. k. Technol. Gewerbemuseum. Wien.) Roth.

M. Schneider, *Über die Einwirkung von Chlor auf die Homologen des Phloroglucins.* Vf. findet, daſs die Einw. von Chlor auf die Homologen des Phloroglucins (unter Wasserausschluſs) vollkommen analog verläuft, wie ZINCKE und KEGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1467) für das Phloroglucin selbst gefunden haben. Es entstehen zunächst unter Austritt der Hydroxylwasserstoffe und Anlagerung von Chlor Triketo-R-hexylenderivate, welche durch Einw. reduzierender Agenzien in wahre Phloroglucinderivate übergeführt werden. Mit W. zerfallen die R-Hexylenverbb. in CO_2, Dichloressigs. und Chlorketone, und zwar um so leichter, je mehr Chloratome sie enthalten.

Verteilt man 20 g trockenes Methylphloroglucin möglichst fein in 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff und leitet unter Kühlung trockenes Chlorgas ein, so erhält man eine Lsg., die beim Verdampfen ein leicht erstarrendes Öl hinterläſst. Die Verb. ist *Methylpentachlortriketo-R-hexylen* (I.), Kp_{26-28}. 149—150°. Glänzende Tafeln aus Bzl. oder Ä., F. 50°. Der Geruch erinnert an Campher, ll. in Ä., Bzl., Lg. Trägt man die Verb. unter Kühlung in verd. Essigs. (1 : 5) ein, die vorher mit Zinnchlorür gesättigt worden ist, läſst 4 Stunden stehen und fällt mit W., so erhält man *Dichlormethylphloroglucin*, $C_6(OH)_3^{1,3,5}\cdot(CH_3)^2(Cl)_2^{4,6}$. Feine, glänzende Krystallnadeln aus Essigester, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten, F. 112—113°. Durch 24-stünd. Erwärmen auf 50° erhält man sie wasserfrei, F. 133—134°, wl. in W., ll. in Bzl., A. Die gleiche Reduktion scheint auch Jodkalium unter Abscheidung von Jod zu bewirken. Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat entsteht *Triacetyldichlormethylphloroglucin*, $C_7H_3Cl_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. Farblose Krystallblättchen aus A. oder Eg., F. 166°, swl. in W., wl. in Ä. und Bzl. Mit W. wird das vorher beschriebene Hexylenderivat schon bei gewöhnlicher Temperatur zers., u. zwar unter B. von Dichloressigs. und eines chlorhaltigen Ketons. Seiner Entstehung nach ist das letztere *Dichlormethyl-α-chloräthylketon*, $C_4Cl_3H_5O$, Kp_{25-26}. 72—74°; unl. in W., ll. in Ä., Bzl. Farbloses Öl von stark reizendem Geruch, das bei —20° nicht erstarrt. Behandelt man wasserhaltiges Methylphloroglucin wie oben beschrieben, mit Chlor, so entsteht neben dem Pentachlorprod. noch eine in Bzl. unl. *Verbindung* $C_5H_3Cl_3O_2$. Farblose Krystalle aus Bzl., F. 216°.

Behandelt man in gleicher Weise trockenes Dimethylphloroglucin mit Chlor, so entsteht *Dimethyltetrachlortriketo-R-hexylen* (II.), Kp_{26-28}. 149—150°. Monokline Tafeln von campherartigem Geruch aus Lg., F. 44°. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Essigs. liefert es *Monochlordimethylphloroglucin*, $C_6(OH)_3^{1,3,5}\cdot(CH_3)_2^{2,6}\cdot Cl^4$. Feine Nadeln aus Chlf., F. 160—161°, zll. in A., Ä., swl. in W. *Triacetylmonochlordimethylphloroglucin*, $C_8H_6Cl(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$, entsteht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Wasserhelle Krystalle aus Essigs., F. 170°. Die Zers. des R-Hexylenderivates mit W. findet hier weit schwieriger und komplizierter statt.

I. II. III.



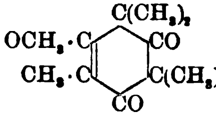
Trimethylphloroglucin liefert in analoger Weise *Trichlortrimethyltriketo-R-hexylen* (III.), Kp_{26-28}. 141°. Tafelförmige, monokline Krystalle aus Lg., F. 49—50°, ll. in Bzl., Chlf., Ä., Lg. Analog dem Verlauf der Reduktion mit Zinnchlorür u. Essigs. bei den vorbeschriebenen R-Hexylenderivaten, liefert diese Verb. Trimethylphloroglucin zurück. Es ist gegen k. W. vollkommen beständig, und auch in der Hitze

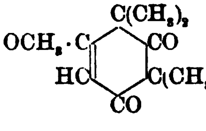
tritt nur partielle Zers. ein. Beim Behandeln mit verd. Kalilauge und Ansäuern entsteht unter CO_2-Entw. eine Verb. in weifsen Blättchen vom F. 142—143°, die aber äufserst leicht veränderlich ist und daher nicht näher untersucht wurde. (Monatshefte für Chemie **20**. 401—23. April. [13/4.] Wien. I. Chem. Lab. der Univ.)

POSNER.

R. Reisch, *Über den Bindungswechsel bei den Homologen des Phloroglucins.* Nach den Unterss. von HERZIG und ZEISEL, MARGULIES und SPITZER entstehen bei der Einw. von Alkyljodiden auf Phloroglucin ausschliefslich sekundäre Verbb., Keto-, resp. Ketophenolderivate, die mindestens zwei Carbonylgruppen enthalten, u. in denen die H-Atome der sekundären Kohlenstoffatome sämtlich durch Alkylgruppen ersetzt sind. Es zeigte sich nun, dafs die von WEIDEL und WENZEL (Monatshefte f. Chemie **19**. 223. 236; C. **98**. II. 537. 538) dargestellten alkylierten Phloroglucine ausschliefslich dieselben sekundären und disekundären Verbb. lieferten, wie das Phloroglucin selbst. Danach scheinen überhaupt nur solche Ketoformen alkylierter Phloroglucine existenzfähig zu sein, die mindestens zwei Carbonylgruppen enthalten, und in deren Methylengruppen sämtliche H-Atome durch Alkyle ersetzt sind. Ein Einflufs der vorhandenen Methylgruppen auf die B. der Reaktionsprodd. zeigte sich insoweit, als das s.-Trimethylphloroglucin ausschliefslich s.-Hexamethylphloroglucin, das Dimethylphloroglucin, das die Methylgruppen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen enthielt, Tetramethyl- und Hexamethylphloroglucin lieferte, während Monomethylphloroglucin, wie das Phloroglucin selbst, alle drei Ketoformen nebeneinander ergiebt. Bei der Einw. von Alkyljodiden auf die Monoäther des Phloroglucins bilden sich, analog den Beobachtungen von WILL und ALBRECHT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2107), die Monoäther des Tetra- und Pentamethylphloroglucins. Allerdings beim Dimethylphloroglucinmonomethyläther entsteht neben diesen Äthern noch das disekundäre Tetramethylphloroglucin, das keine Methylgruppe mehr ätherartig gebunden enthält.

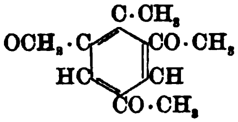
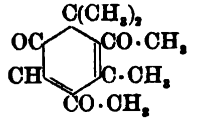
Experimenteller Teil. I. Trimethylphloroglucin. Seine Lsg. (1 Mol.) in CH_3OH wurde mit $NaOCH_3$ (12 Mol.) und CH_3J (12 Mol.) so lange im Wasserbade gekocht, bis die Lsg. neutral war. Aus PAe. grofse, gut ausgebildete, farblose, monokline (VON LANG) Nadeln von der Zus. $C_6(CH_3)_6O_3$ in fast quantitativer Ausbeute. (Beste Darstellungsweise für sekundäres Hexamethylphloroglucin.) — II. Dimethylphloroglucin, in gleicher Weise behandelt, liefert neben *Hexamethylphloroglucin Tetramethylphloroglucin*, $C_6H(CH_3)_4(OH)O_2$. Aus sd. Bzl. prächtig glänzende Krystallnadeln, swl. in h. W., sll. in absol. CH_3OH, F. 187 bis 188°. Seine Lsg. in verd. NH_3 wird durch $AgNO_3$ selbst beim Erwärmen nicht reduziert; seine wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ schwach rotviolett gefärbt, ohne dafs beim weiteren Zusatz des Chlorids eine Fällung eintritt. Durch diese beiden Rkk. unterscheidet es sich von dem aus Triamidomesitylen synthetisch dargestellten Trimethylphloroglucin (vgl. dazu SPITZER, Monatshefte f. Chemie **11**. 105, und MARGULIES, Monatshefte f. Chemie **9**. 1045; **10**. 459). — III. Methylphloroglucin giebt unter

I. 

II. 

denselben Bedingungen *Hexamethylphloroglucin*, sowie *Tetramethylphloroglucin*. Aus der Mutterlauge scheidet sich noch ein *Körper*, F. 116°, leicht zersetzlich, ab *(Pentamethylphloroglucin?)*. — IV. Trimethylphloroglucinmonomethyläther lieferte den bisher unbekannten *Pentamethylphloroglucinmonomethyläther*, $C_6(CH_3)_5(OCH_3)O_2$ (Formel I.), dickliche, schwach gelbliche Fl. mit einem an Petersilie erinnernden

Geruch, Kp_{19}. 139°, der durch HJ zum *Pentamethylphloroglucin*, F. 114°, reduziert wird. — V. Dimethylphloroglucinmonomethyläther. Vf. gewann zunächst den bisher unbekannten *Tetramethylphloroglucinmonomethyläther*, $C_6H(CH_3)_4(OCH_3)O_2$ (II.), grofse, farblose, trikline (von Lang) Krystalltafeln, F. 63°, Kp_{14}. 143°, ll. in A., Bzl. und Essigäther, fast unl. in W., der sich mit HJ zum *Tetramethylphloroglucin*, F. 187—188°, reduzieren läfst. In der öligen Mutterlauge fand sich ein Gemenge von Tetramethylphloroglucinmonomethyläther und Pentamethylphloroglucinmonomethyläther, letzterer scheint sich allerdings in das sekundäre Hexamethylphloroglucin umzulagern, da unter den entmethoxylierten Prodd. nur Tetra- und

III.  IV. 

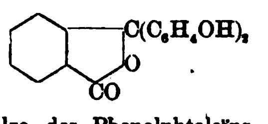
Hexamethylphloroglucin isoliert wurden. — VI. Monomethylphloroglucinmonomethyläther lieferte bei Behandlung mit $NaOCH_3$ + CH_3J dieselben Verbb., wie der Dimethylphloroglucinmonomethyläther. — VII. Monomethylphloroglucindimethyläther ergab keinen einheitlichen Körper, vielmehr ein Gemenge von zwei Körpern, Kp_{22}. 147—148°, denen wahrscheinlich die Konstitutionsformeln III. und IV. zukommen. (Monatshefte f. Chemie **20**. 488—503. 30/6. [4/5.*] I. Chem. Univ.-Lab. Wien.) Roth.

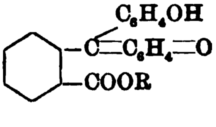
Milan Josef Stritar, *Über ein Kondensationsprodukt aus Isobutyraldehyd und Benzaldehyd.* Schüttelt man 2 Mol. Isobutyraldehyd und 1 Mol. Benzaldehyd mit dem gleichen Volum gesättigter Pottaschelsg., so erhält man nach ca. 24 Stdn. als Kondensationsprod. die *Verbindung* $C_{15}H_{22}O_3$, feine Nädelchen (aus Eg. + W.), F. 94°. Auch bei Einw. von festem KOH auf das Gemenge der beiden Aldehyde entsteht dasselbe Kondensationsprod. von 2 Mol. Isobutyraldehyd und 1 Mol. Benzaldehyd. Die Verb. ist ziemlich beständig, läfst sich mehrere Stunden mit W. kochen, wobei sie teilweise mit den Dämpfen verflüchtigt wird. Sehr schnell wird die Verb. durch Einw. von verd. SS. in die beiden Aldehyde gespalten. Die Verb. kann also nicht die Formel $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2O\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ haben. Am nächstliegendsten ist wohl die Annahme, dafs zuerst ein normales Aldol $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$ entsteht, an welches sich 1 Mol. Isobutyraldehyd anlagert, so dafs die Verb. $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CHO$ entsteht. — Ein Oxim konnte aus der Verb. nicht erhalten werden. Bei Einw. von Phenylhydrazin entstand eine krystallinische *Verbindung* $C_{17}H_{20}N_2O$, F. 117°, welche wahrscheinlich das Hydrazon des dem Glykol von Fossek (Monatshefte f. Chemie **11**. 383; C. **90**. II. 868) und Reik (Monatshefte f. Chemie **18**. 598; C. **98**. I. 208) entsprechenden Aldols von der Formel $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH : N\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist.

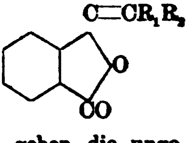
Bei der Reduktion der in 50%igem A. gel. Verb. $C_{15}H_{22}O_3$ mit amalgamiertem Aluminiumblech wurde ein Teil der Verb. unverändert, ein Teil in Form der Spaltungsprodd. wiedergewonnen. Desgleichen bei der Reduktion mit Na-Amalgam und Eg. — Bei der Oxydation der in Pyridin gel. Verb. $C_{15}H_{22}O_3$ mit $KMnO_4$ wurde neben Benzoës. und Isobutters. eine S. von der Zus. $C_{11}H_{14}O_3$ erhalten, welche sich als identisch mit der *Phenyloxypivalinsäure* von Fittig und Jayne (Liebig's Ann. **216**. 115; C. **83**. 403) erwies. Aus h. W. umkrystallisiert, zeigte die S. den F. 123 bis 124°, nach der Umkrystallisation aus Ä. + CS_2 den F. 133°. — Ag-Salz, $C_{11}H_{13}O_3Ag$, weifser Nd. — Ba-Salz, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba$ + $6H_2O$, dünne Blättchen (Fittig und Jayne geben für dieses Salz nur 4 Mol. Krystallw. an). (Monatshefte f. Chemie **20**. 617—33. Juli. [8/6.*] Wien. Univ.-Lab. von Ad. Lieben.) Hesse.

Walther Vogl, *Zur Kenntnis des Nitrovanillins.* Löst man 10 g Vanillin in Ä. und tropft bei 10° 12 ccm starke, mit N_2O_3 gesättigte Salpeters. ein, so entsteht *3-Methoxy-4-oxy-5-nitrobenzaldehyd (β-Nitrovanillin)*, $C_6H_2(COH)^1(OCH_3)^3(OH)^4(NO_2)^5$. Citronengelbe Krystallkörner aus Eg., swl. in W., l. in h. A. und Ä., ll. in h. Eg., F. 172°. Kalisalz, $C_8H_6KNO_5$, entsteht in h. alkoh. Lsg. und krystallisiert beim Erkalten in Blättchen. Acetylverbindung, $C_8H_6(OC_2H_3O)NO_4$, entsteht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Hellgelbe Krystalle aus Essigester, F. 88°. Wird schon von h. A. wieder gespalten. Versetzt man die wss. Lsg. des Kalisalzes mit der äquivalenten Menge Hydroxylaminchlorhydrat, so bildet sich *3-Methoxy-4-oxy-5-nitrobenzaldoxim*, $C_8H_8N_2O_5$. Feine, gelbe Nadeln, swl. in W., ll. in A. und Ä., F. 200 bis 201°. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht es über in *3-Methoxy-4-acetoxy-5-nitrobenzonitril*, $C_6H_2(CN)^1(OCH_3)^3(O\cdot CO\cdot CH_3)^4(NO_2)^5$. Hellgelbe, monokline, tafelförmige Krystalle aus A., ll. in Ä. und Eg., wl. in Bzl., F. 102°. Kocht man das Nitril 3 Stdn. mit Kalilauge und säuert an, so fällt *3-Methoxy-4-oxy-5-nitrobenzoësäure (β-Nitrovanillinsäure)*, $C_6H_2(COOH)^1(OCH_3)^3(OH)^4(NO_2)^5$, aus. Gelbe Krystallblättchen aus Eg., wl. in W., ll. in A., F. 209—210°. Durch Einw. von Zinn u. Salzs. wird sie reduziert zu *3-Methoxy-4-oxy-5-amidobenzoësäure (β-Amidovanillinsäure)*, $C_6H_2(COOH)^1(OCH_3)^3(OH)^4(NH_2)^5$. Die Reduktion findet erst in der Hitze statt. Beim Erkalten scheidet sich ein Zinndoppelsalz in Blättern ab. Es liefert nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff das Chlorhydrat, $C_8H_7\cdot NH_2O_4\cdot HCl$, der S. Weiße Krystallschuppen, zll. in A. und W. Zers. sich über 200°, ohne bis 250° zu schm. Acetylverbindung, $C_8H_6(OC_2H_3O)(NH\cdot CO\cdot CH_3)O_2$. Wird durch mehrstündiges Erhitzen des Chlorhydrats mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Farblose Kryställchen aus A., F. 215°. Chloroplatinat, $[C_8H_7(NH_2)O_4\cdot HCl]_2PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. Wird Amidovanillins. in der zehnfachen Menge verd. Salzs. gel. und bei 0° diazotiert, so scheiden sich Krystallnadeln aus, die aus kalter, starker Salzs. umkrystallisiert werden können. Dieselben sind: *3-Methoxy-4-oxy-benzoësäure-5-diazochlorid*, $C_6H_2(COOH)^1(OCH_3)^3(OH)^4(N{=}NCl)^5$. Hydrolysiert man dasselbe mit Natriumcarbonat, so entsteht *Gallus-3-methyläthersäure*, $C_6H_2(COOH)^1(OCH_3)^3\cdot(OH)_2^{4,5}$ (gelblichweiße Krystallnadeln vom F. 199—200°), die mit Jodwasserstoffs. Jodmethyl abspaltet und Gallussäure liefert. Hierdurch ist die Konstitution des ursprünglichen Nitrovanillins als 5-Nitroverb. bewiesen. Nitrovanillin selbst wird von Zinn und Salzs. ebenfalls reduziert, doch gelang es nicht, ein Reduktionsprod. in reinem Zustande zu isolieren. (Monatshefte f. Chemie **20**. 383—400. April. [16/3.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) Posner.

Hans Meyer, *Über die Konstitution des Phenolphtaleïns.* Im Phenolphtaleïn (I.) findet sich ein Laktonring und zwei phenolische Hydroxyle. Alle bisherigen experimentellen Resultate (siehe Original) beweisen, daß auch in der violetten alkal. Lsg. der Substanz sowohl die beiden Hydroxyle noch vorhanden, als auch, daß der Laktonring nicht in Carboxyl übergegangen ist. Die chinoïde Formel (II.) für die

I. 

II. 

III. 

Salze des Phenolphtaleïns kann daher nicht richtig sein. Nun geben die ungesättigten Phtalide (III.), ebenso wie die Phtaleïne, mit Alkalien rote bis violette Färbungen, die bei der Salzbildung vor sich gehende Umwandlung wird also wahrscheinlich in beiden Fällen analog verlaufen. Wie die Phtalide bei der ohne Spaltung des Laktonringes erfolgenden Einw. von Alkalien in Diketohydrindenderivate übergehen:

$$C_6H_4\begin{array}{l}\diagup C{=}CR_1R_2 \\ \;\;\;\;>O \\ \diagdown CO\end{array} = C_6H_4<\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}>CR_1R_2;$$

so werden nach Ansicht des Verfassers die Phtaleïne in Phtalophenonderivate übergeführt:

$$C_6H_4\begin{array}{l}\diagup C{=}(C_6H_4OH)_2 \\ \;\;\;\;>O \\ \diagdown CO\end{array} = C_6H_4<\begin{array}{l}COC_6H_4OH\\COC_6H_4OH\end{array}.$$

Die Phtaleïne sind nach dieser Anschauung tautomere Substanzen, die bald als Laktone in neutraler, bald als Diketone in alkal. Lsg. reagieren. Dieser Übergang der Phtaleïne in die symmetrische Form findet durch Alkalien statt, wenn die Substanz freies Hydroxyl enthält, durch konz. SS. auch bei den substituierten Phtaleïnen, wie aus der beim Verdünnen verschwindenden Färbung der Lsgg. hervorgeht. Wenn die Anschauung von der Tautomerie richtig ist, mufs dem Friedländer'schen Oxim die Konstitution $C_6H_4<\begin{array}{l}COC_6H_4OH\\C(NOH)\cdot C_6H_4OH\end{array}$ zukommen. Danach müfste es möglich sein, durch weitere Einw. von Hydroxylamin ein Dioxim zu erhalten. Alkal. Hydroxylaminlsg. zeigte sich als unwirksam. Salzsaure Lsg. ergab beim Erhitzen eine Verb. vom F. 292°, die sich aber als *p-Oxyphtalanil*, $C_6H_4<\begin{array}{l}CO\\CO\end{array}>N\cdot C_6H_4OH$, erwies. Da sich aber das Monoxim, wie bekannt, in p-Amidophenol u. Oxybenzoylbenzoës. spaltet, konnte sich das Oxyphtalanil aus letzterer mit Hydroxylamin gebildet haben. Dies wird dadurch widerlegt, dafs die genannte S. unter gleichen Bedingungen kein Oxyphtalanil liefert. Dann kann die B. des Oxyphtalanils aber nur so erklärt werden, dafs das gesuchte Dioxim sich intermediär thatsächlich gebildet hat.

Erwärmt man Phenolphtaleïnoxim mit Phenylhydrazin, Essigs. und A. oder W., so entsteht Amidophenol und eine Verb. in farblosen Nadeln vom F. 272°, die Vf. als *p-Oxyphenylphtalazon* (IV.) anspricht (l. in sd. A., unl. in W.), und die auch aus Oxybenzoylbenzoës. und Phenylhydrazin entsteht. Da aus dem bekannten Verhalten des Oxims gegen Alkalien und Essigs. hervorgeht, dafs eine vorherige Spaltung des Oxims nicht anzunehmen ist, so mufs das Phenylhydrazin den zweiten Carbonyl-

IV. $C_6H_4<\begin{array}{l}C(C_6H_4OH){=}N \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ CO{-}NC_6H_5\end{array}$ V. $C_6H_4\begin{array}{l}\diagup C(C_6H_4OH)_2 \\ \;\;\;\;>NH \\ \diagdown CO\end{array}$

sauerstoff substituiert haben, und das intermediär entstandene Phenylhydrazonoxim in Amidophenol und Oxyphenylphtalazon zerfallen sein.

Bei der Einw. von Ammoniak auf Phenolphtaleïn entsteht, wie Vf. entsprechend älteren Beobachtungen von Errera und Gasparini bestätigt findet, ein Prod., dem sehr wahrscheinlich die Konstitution V. zukommt. Dann mufs aber das durch Reduktion des Friedländer'schen Oxims entstehende Prod. gleicher Zus. eine andere Konstitution haben. Vf. nimmt nun an, dafs die Reduktion gar nicht die Oximidogruppe, sondern die unter Annahme der Diketoformel vorhandene zweite Carbonylgruppe angegriffen hat. Aus dem so gebildeten sekundären A. kann dann unter Wasseraustritt eine Verb. von der Zus. des Reduktionsprod. entstanden sein. Je nachdem nun eine Umlagerung stattgefunden hat oder nicht, würde dieser Verb. eine der beiden Formeln:

$C_6H_4\begin{array}{l}\diagup CH{-}C_6H_4OH \\ \;\;\;\;>N\cdot C_6H_4OH \\ \diagdown CO\end{array}$ oder $C_6H_4\begin{array}{l}\diagup CH{-}C_6H_4OH \\ \;\;\;\;>O \\ \diagdown C{=}NC_6H_4OH\end{array}$

zukommen. Ein Körper von der ersteren der beiden Formeln müfste voraussichtlich aus o-Benzhydrilbenzoësäureanhydrid (Oxyphenylphtalid) und p-Amidophenol synthetisch darstellbar sein. Oxyphenylphtalid entsteht, wie schon bekannt, aus Phtalaldehyds. u. Phenol, aufserdem aber auch, wie Vf. nachweist, aus Oxybenzoylbenzoës. durch Reduktion mit Zink und Salzs. in alkoh. Lsg. (F. 157—160°). Dasselbe liefert thatsächlich beim Zusammenschmelzen mit Amidophenol Nadeln vom F. 252—256°, die mit dem Reduktionsprod. des Phenolphtaleïnoxims durchaus identisch sind. (Beide liefern gleiche Benzoylverbb. vom F. 242—244°.) Die B. eines Reduktionsprod. von dieser Konstitution läfst sich aber nur mit der vom Vf. angenommenen symmetrischen Diketoformel des Phenolphtaleïns vereinen.

Zum Schlufs versucht Vf. noch die sogen. chinoïden Äther des Tetrabromphenolphtaleïns (NIETZKI, BURCKHARD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 175) mit seiner Formulierung in Einklang zu bringen, was ihm allerdings nur mit, wie er selbst sagt, „etwas phantastisch gestalteten Formelbildern" gelingt. (Monatshefte f. Chemie **20**. 337—67. April. [9/3.*] Prag. Lab. d. deutschen Univ.) POSNER.

E. Erlenmeyer jun., *Über die Trennung des Isodiphenyloxäthylamins in optisch aktive Komponenten.* Da beide Diphenyloxäthylaminbasen, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$, bei der Einw. von N_2O_3 vorwiegend in Isohydrobenzoïn übergehen (Vf., LIEBIG's Ann. **307**. 113; C. **99**. II. 298), so wurde zur Feststellung der Konfiguration die Spaltung derselben in ihre optisch aktiven Komponenten versucht. — Bei der niedriger schm. *Isodiphenyloxäthylaminbase* lieferte *d*-Weins. in A. glänzende Nädelchen vom F. 176—177°, die in W. zll., in A. wl. waren und $[\alpha]_D = -37,57°$ zeigten. Die freie *l*-Base bildete kleine Nädelchen vom F. 113—114° und $[\alpha]_D = -109,66°$. — Das in der Mutterlauge gebliebene *d*-Salz wurde aus A. durch Ä als krystallinischer Nd. vom F. 133—134° und $[\alpha]_D = +54,33°$ gefällt, die freie *d*-Base schm. bei 112—113° und zeigte $[\alpha]_D = +109,69°$. — Als gleiche Mengen der aktiven Komponenten in A. gel. wurden, stieg die Temperatur der Fl. um 2°; die Lsg. war inaktiv und gab beim Eindampfen Krystalle vom Aussehen der inaktiven Base, die bei 128—129° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2377—78. 25/9. [12/8.] Chem. Inst. Strafsburg.) STELZNER.

Emil Fischer, *Über die Spaltung einiger racemischer Amidosäuren in die optisch-aktiven Komponenten.* Die bei der hydrolytischen Spaltung von Proteïnstoffen entstehenden Amidoss. sind in der Regel optisch-aktiv, die künstlichen Prodd. dagegen zunächst racemisch. Eine Spaltung der letzteren in die optisch-aktiven Komponenten ist bisher nur in wenigen Fällen möglich gewesen, weil Pilze in den Lsgg. meist schlecht gedeihen und der chemische Charakter der Amidoss. eine Kombination derselben mit Alkaloiden oder aktiven SS. aufserordentlich erschwert. Der Vf. entdeckte nun in den *Benzoylderivaten* der Amidoss., für deren Darst. er das Arbeiten in Ggw. von Natriumbicarbonat besonders vorteilhaft fand, ein geeignetes Ausgangsmaterial. Diese Benzoylverbb. sind stärkere SS., als die Amidoss. selbst, geben deshalb mit den Alkaloiden beständigere Salze, sind in W. weniger ll. und krystallisieren fast immer gut; sie gestatten ferner eine bequeme Regenerierung der Amidoss. — *r-Benzoylalanin*, $CH_3 \cdot CH(NH \cdot COC_6H_5) \cdot COOH$. Darst.: 3 g Alanin werden in 30 ccm W. gel., dann trägt man 22 g gepulvertes $NaHCO_3$ und in kleinen Portionen 14,5 g Benzoylchlorid ein; nach einstündigem Schütteln bei Zimmertemperatur wird filtriert, mit Salzs. übersättigt, der abgeschiedene, aus Benzoës. und Benzoylalanin bestehende Krystallbrei ausgewaschen, getrocknet und mit Lg. zur Entfernung der Benzoësäure mehrmals ausgekocht; nach dem Umkrystallisieren aus W. ergaben sich 4,5 g reines *r*-Benzoylalanin vom F. (korr.) 165—166°. — Zur Abscheidung des *l-Benzoylalanins* diente das *Brucinsalz*; rosettenförmig gruppierte flache Prismen oder Tafeln; aus diesem wurde durch KOH das Alkaloid entfernt und das Filtrat mit *n*-Salzs ange-

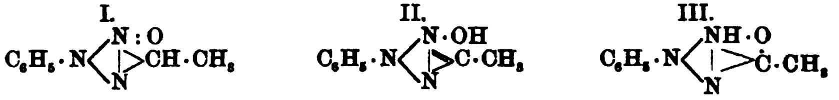
säuert; das *l*-Benzoylalanin krystallisiert aus 5 Tln. h. W. in glänzenden Platten, die häufig die Form eines Dachgiebels haben, sich in 85 Tln. W. von 20° lösen und bei 150—151° (korr.) schm.; $[\alpha]_D^{20}$ in wss. Lsg. = — 3,3°, in wss.-alkal. Fl. = — 37,3°. — Ag-Salz. Krystallinischer Nd., der in h. W. zwl. ist und sich am Licht langsam schwärzt. — Die Spaltung der Benzoylverb. durch Salzs. verläuft selbst bei 100° nur langsam; das salzsaure *l*-Alanin, $C_3H_7NO_2 \cdot HCl$, wird aus alkoh. Salzs. durch Ä. in Nadeln gefällt; sll. in W.; $[\alpha]_D^{20}$ = — 9,68°. — Das freie *l-Alanin* wird aus dem Chlorhydrat am besten durch Digerieren mit $Pb(OH)_2$ abgeschieden; Stäbchen oder dünne Prismen aus h. W. u. A., die, rasch erhitzt, gegen 297° unter stürmischer Gasentw. schm.; sll. in h. W.; l. gefälltes CuO leicht mit blauer Farbe; die 8,8%ige wss. Lsg. drehte im 1 dm-Rohr bei Na-Licht nur 0,21°, bei violettem Licht ca. 0,44° nach links. — Zur Isolierung des *d-Benzoylalanins* dient am besten das *Strychninsalz*; dicke Tafeln oder flache Prismen aus W.; das d-Benzoylalanin schm., wie die *l*-Verb., bei 150—151° und zeigte $[\alpha]_D^{20}$ = + 37,13°. Die Eigenschaften des *d-Alanins* entsprachen denen des optischen Antipoden.

Verss., das r-Alanin durch Schimmelpilze zu spalten, ergaben, daſs Penicillium glaucum in den mit Nährsalzen vers. Lsgg. nur schlecht gedeiht; Aspergillus niger entwickelte sich etwas besser und bewirkte innerhalb 15 Tagen eine etwa 10%ige Vergärung unter Zerstörung von *d*-Alanin. — *Benzoyl-l-asparaginsäure*, $HOOC \cdot CH(NH \cdot COC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$, lieſs sich in $NaHCO_3$-Lsg. ebenfalls leicht erhalten; Nadeln oder schmale Blättchen aus W.; F. (korr.) 184—185°; l. in 3—4 Tln. h. und in 261 Tln. W. von 20°; $[\alpha]_D^{20}$ (in Ggw. von 2 Mol.-Gew. KOH) = +37,4°. — *r-Benzoylasparaginsäure*, aus der inaktiven Asparagins. von Michael und Wing (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2984) bereitet; glänzende, zu dicht verwachsenen Aggregaten vereinigte Platten aus W., die lufttrocken 1 Mol. H_2O enthalten, das sie bei 110° verlieren; das getrocknete Produkt schm. bei 164—165° (korr.) und löst sich in 3—4 Tln. h. W.; da die wasserhaltige S. sich erst in 664 Tln. W. von 20° löst, so entsteht, wenn man die trockene Substanz mit ca. 200 Tln. W. schüttelt, zunächst eine klare Lsg., die sich aber alsbald infolge Krystallisation des wasserhaltigen Körpers trübt. — Die Zerlegung der *r*-Benzoylasparaginsäure mit Brucin liefert beide optische Isomere in reinem Zustande, da die S. mit dem Alkaloid ein neutrales und ein saures Salz bildet, von denen das eine bei der *l*-, das andere bei der *d*-Verb. schwerer l. ist. — Benzoyl-l-asparagins. Brucin. Groſse Tafeln aus W. — Die Spaltung der Benzoyl-l-asparagins. gelang durch 2½-stündiges Erhitzen derselben mit der achtfachen Menge 10%ig. Salzs. auf 100°. — Die optische Unters. der S. ergab in alkal. Lsg. eine schwache Linksdrehung, die mit den Angaben von Pasteur für asparagins. Na nahezu übereinstimmte. — Das saure Brucinsalz der Benzoyl-*d*-asparagins. schied sich aus W. in Prismen ab; die daraus isolierte *Benzoyl-d-asparaginsäure* vom F. (korr.) 184—185° ergab in alkal. Lsg. $[\alpha]_D^{20}$ = —37,6°. — Die durch Verseifung gewonnene *d-Asparaginsäure* entsprach den Angaben von Piutti. — Die Benzoylierung der *Glutaminsäure*, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, nach dem Verf. des Vf.'s lieferte die *r-Benzoylglutaminsäure* in guter Ausbeute; ging man von der natürlichen aktiven Glutamins. aus, so wurde während der Rk. ein Teil derselben racemisiert; schmale Blättchen aus 4 Tln. h. W., die öfters kugelig verwachsen sind und 1 Mol. H_2O enthalten, das sie im Vakuum bei 80° innerhalb 2 Stdn. abgeben; F. der getrockneten S. 155—157° (korr.); das wasserhaltige Prod. ist in A. ll. und l. sich in 124 Tln. W. von 20°; das K-, Na-, Ca- und Ba-Salz sind in h. W. ll.; das wl. Ag-Salz krystallisiert in Nadeln. — Die Spaltung mittels Strychnin ergab das neutrale Salz der *l*-S. in schmalen, vielfach kugelförmig verwachsenen Blättchen. — *Benzoyl-l-glutaminsäure*. Dreieckige Blättchen oder kompakte Aggregate aus wenig W.; F. (korr.) 130—132°; l. in 21 Tln. W. von 20° und in weniger als 2 Tln. sd. W.; in wss. Lsg. ist $[\alpha]_D^{20}$ = +13,81°, in alkal. Lsg. dagegen = —18,7°. —

Die *l-Glutaminsäure* schied sich aus W. in schillernden Blättchen ab, welche, wie die *d*-S., aus Caseïn (E. Schulze, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 314) bei 213° (korr.) unter Zers. schm.; $[\alpha]_D^{20}$ in äquimolekularer salzs. Lsg. = —30,05°. — Die *Benzoyl-d-glutaminsäure* liefs sich nicht ganz von der *r*-S. trennen; seidenglänzende, konzentrisch gruppierte Nädelchen aus W., die von 128° sinterten u. erst bei 137—139° völlig schm. — Dagegen wurde die *d-Glutaminsäure* leicht durch Umkrystallisieren aus W. rein erhalten und zeigte dann alle Eigenschaften der S. aus Caseïn. — Die *Hippursäure*, $C_6H_5CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOH$, giebt mit aktiven Basen ebenfalls Salze, von welchen das Chininsalz in kugeligen Aggregaten, das Brucinsalz aus W. in sechsseitigen Blättchen krystallisiert; die regenerierte S. erwies sich, im Einklang mit den geltenden theoretischen Anschauungen, in allen Fällen als optisch inaktiv. — Als der Vf. nach seiner Methode benzoylierte, erhielt er aus käuflichem *Leucin*, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$, ein Monobenzoylderivat (Prismen aus Ä. + Lg.; F. 126—128°), aus aktivem *Tyrosin*, $(HO)^4\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$, dagegen ein Dibenzoylprod. (Nadeln aus Eg.; F. 210—211°). — Das *r-Monobenzoyltyrosin* von Erlenmeyer jun. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2981; Liebig's Ann. **307**. 138; C. **98**. I. 374; **99**. II. 300) gab mit Brucin ein in W. wl. krystallisiertes Salz, aus welchem *d-Benzoyltyrosin* erhalten wurde; F. 166—177° (korr.); $[\alpha]_D$ in alkal. Lsg. = +18,8°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2451—71. 25/9. [14/8.] I. chem. Inst. der Univ. Berlin.) Stelzner.

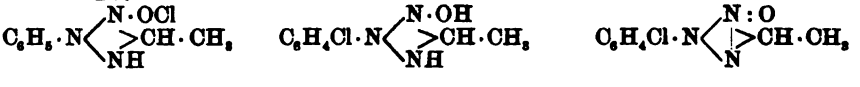
Hugo Voswinckel, *Über Derivate des Triazans.* Vom *Nitrosphenylhydrazin*, $C_6H_5\cdot N(NO)\cdot NH_2$, lassen sich, wegen seiner leichten Zers. und Neigung in Diazobenzolimid, $C_6H_5\cdot N{<}\overset{N}{\underset{N}{\|}}$, überzugehen, Kondensationsprodd. mit Aldehyden und Ketonen nicht direkt erhalten; dagegen gelang es dem Vf., als er Nitrosophenylhydrazin mit *Acetaldehydammoniak* in alkoh.-wss. Lsg. kurze Zeit erwärmte, glatt eine Verb. $C_8H_9N_3O$ darzustellen, welcher, ihren Eigenschaften und Umsetzungen nach, eine der

I. II. III.



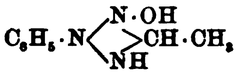
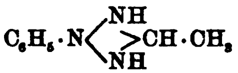
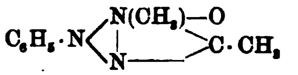
drei tautomeren Formeln I—III zukommen dürfte. Die als *Phenyläthylidenoxycyclotriazan* bezeichnete Subst. krystal. in derben rotbraunen Prismen oder aus verd. A. in biegsamen orangefarbenen Nadeln; F. 116°; l. in A., Ä., Bzl., sd. W. verdd. Alkalien; unzers. destillierbar; mit Dampf schwer flüchtig; konz. Schwefels. ruft intens. Färbungen hervor, welche auf Zusatz von W. wieder verschwinden. — Na-Salz $C_8H_8O_3N\,Na$. Gelbe Nädelchen; sll. in W., A., h. Aceton; unl. in Ä., Bzl.; verpufft, auf dem Platinblech erhitzt, unter Feuererscheinung. — In konz. Salzs. l. sich das Phenyläthylidenoxycyclotriazan zunächst klar, die hierbei wohl entstehende Verb. IV lagert sich aber

IV. V. VI.



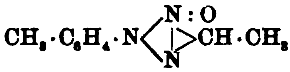
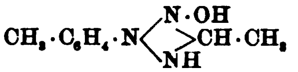
sofort, unter Wanderung des Chlors, in *Chlorphenylmethyloxycyclomethenyltriazan* (V) um, dessen Chlorhydrat, $C_8H_{10}N_3OCl\cdot HCl$, in silberweifsen Nädelchen vom F. 174° alsbald ausfällt: die freie Base ist ll. in A., Ä., Bzl., unl. in W.; sie oxydiert sich aufserordentlich leicht, z. B. beim Umkrystallisieren aus A. oder Kochen mit W. zum *Chlorphenyläthylidenoxycyclotriazan* (VI, bezw. tautomere Formen). Orangefarbene Nädelchen aus verd. A.; F. 189°; l. in A., Ä., Bzl., verdd. Alkalien; fast unl. in W.

— Durch Behandlung des Phenyläthylidenoxycyclotriazans mit HBr entsteht eine *Verb.* $C_8H_{10}N_3OBr$ (F. 128°), welche durch Oxydation eine *Verb.* $C_8H_8N_3OBr$ vom F. 195° übergeht, welche den obigen Chlorkörpern analog sind. — Die Reduktion von I ergiebt je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Prodd. Bei der Anwendung von H_2S in ammoniakal. Lsg. oder der berechneten Menge $SnCl_2$ erhält man das *Phenylmethyloxycyclomethenyltriazan* (VII); Blättchen; F. 130°; l. in A., Bzl., verdd. SS.; unl. in W., abs. Ä.; wird von Oxydationsmitteln, auch N_2O_3, in Verb. I zurückverwandelt. — Chlorhydrat, $C_8H_{11}N_3O \cdot HCl$. Derbe Prismen aus konz. Salzs.; F. 174°. — Bei weiterer Einw. von $SnCl_2$ geht die Base in *Phenylmethylcyclomethenyl-*

VII.

VIII.

IX.


triazan (VIII) über, ein leicht zers. Öl von stark basischen Eigenschaften. — Chlorhydrat, $C_8H_{11}N_3 \cdot HCl + H_2O$. Seidenglänzende Nadeln; F. 140°; schm., bei 105° wasserfrei gemacht, bis 205°. — Reduziert man Base VII mit überschüssigem $SnCl_2$ in h. verd. Salzs., so geht sie in *Phenyläthyltriazan* $C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, über, ein leicht zers., stark basisches Öl, welches mit Mineralss. vorübergehend intensive rosa Färbungen giebt. — Chlorhydrat, $C_8H_{13}N_3 \cdot HCl$. Nadeln; F. 185°. — Benzylidenverb. $C_6H_5 \cdot N(N{:}CH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Gelbliche Nädelchen, die sich an der Luft ziegelrot färben. — Unter nicht sicher ermittelten Bedingungen entstand

X.

XI.

XII.


bei weiterer Einw. von Schwefelammonium auf das Phenyläthylidenoxycyclotriazan ein Basengemisch, aus welchem in kleiner Menge das *Phenyltriazan*, $C_6H_5 \cdot N(NH_2)_2$, in Form seines Chlorhydrats, $C_6H_9N_3 \cdot HCl$, abgeschieden werden konnte, schneeweiße Nädelchen vom F. 220°. — Erwärmt man das weiter oben beschriebene Na-Salz von I mit CH_3J kurze Zeit in ws. Lsg., so bildet sich *Methylphenyläthylidenoxycyclotriazan* (IX); dunkelorange Nädelchen aus A. + W.; F. 90°; ll. in A., Ä., Bzl.; unl. in W., verdd. Alkalien. — $SnCl_2$ in A. reduziert diese Base zum *Dimethylphenylcyclomethenyltriazan* (X.), ein farbloses, sich leicht bräunendes Öl. — Chlorhydrat, $C_9H_{13}N_3 \cdot HCl$. Gelbe, stark lichtbrechende Nädelchen aus A.; F. 281°; sll. in W.; fast unl. in Aceton. — Durch weitere Reduktion des Methylphenyläthylidenoxycyclotriazans, entsteht eine mit Benzaldehyd sehr leicht kondensierbare Base, wahrscheinlich in Formel $C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

p-Tolylnitrosohydrazin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot NH_2$, wurde aus dem salzs. Hydrazin und $NaNO_2$ in wss. Lsg. bei 0° erhalten; glänzende Nadeln aus k. A. oder Bzl.-Lg., die bei 74° schm. und sich schnell oberflächlich bräunen; ll. in A., Ä., Bzl., $CHCl_3$; unl. in W., Lg. — Die Kondensation mit Aldehydammoniak lieferte *p-Tolyläthylidenoxycyclotriazan* (XI., bezw. tautomere Formen); orange biegsame Nadeln aus verd. A.; F. 135°; l. in A., Ä., Bzl., verdd. Alkalien; unl. in W. — Reduziert man Verb. XI in wss. NH_3 mit H_2S, so entsteht *p-Tolylmethyloxycyclomethenyltriazan* (XII.); silberweiße Blättchen aus A.; F. 122°; l. in A., Ä., Bzl.; unl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2481—92. 25/9. [31/7.] Organ. Lab. der Kgl. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

Carl Neuberg, *Über eine Verbindung der Glucuronsäure mit p-Bromphenylhydrazin.* Die *Glucuronsäure*, $OHC \cdot (CH \cdot OH)_4 \cdot COOH$, läßt sich gut nachweisen,

bezw. abscheiden, indem man wss. Lsgg. derselben mit *salzs. p-Bromphenylhydrazin* + Na-Acetat erwärmt; es fällt dann ein hellgelber Nd. aus, der mit W. und abs. A. auszuwaschen ist. Hellgelbe Nadeln aus 60%ig. A.; F. 236°; wl. in A., W., Bzl., Ä., Essigester, abs. A., Amylalkohol; unl. in $CHCl_3$; ll. in Eg.; die 2%ig. alkol. Lsg. dreht stark rechts. Die Verb. besitzt die Zus. $C_{12}H_{17}N_2BrO_7$; ob sie glucons. p-Bromphenylhydrazin oder Glucuronsäure-p-bromphenylhydrazon, $C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:HC\cdot(CH\cdot OH)_4\cdot COOH + H_2O$, bezw. Glucuronsäure-p-bromphenylhydrazid, $OHC\cdot(CH\cdot OH)_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 + H_2O$, ist, konnte nicht festgestellt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2395—98. 25/9. [12/8.]. Chem. Lab. d. pathol. Inst. Berlin.)

STELZNER.

W. Manthey, *Über Bromtruxon aus α-Bromallozimmtsäure.* Die von LEUCKART (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 17) aus α-Bromallozimmts. durch k. konz. Schwefels. erhaltene und $C_{17}H_{12}Br_2O_2$ formulierte Verb. ist, wie LIEBERMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2096; C. **98**. II. 779) schon vermutet hat, in der That *Bromtruxon*, $(C_9H_5BrO)_x$; mkr. Blättchen aus $CHCl_3$, die bei 275° noch nicht schm. Die von LEUCKART hieraus durch Zinkstaub + Eg. gewonnene Substanz $C_{17}H_{14}O_2$ dürfte *Dihydrotruxon*, C_9H_8O, sein; reduziert man mit HJ + P bei 180°, so geht das Bromtruxon in *Truxen*, $(C_9H_6)_x$, über, das durch Analyse und Oxydation zu Tribenzoylenbenzol identifiziert wurde (Ber. Dtsch. chem Ges. **32**. 2475—76. 25/9. [24/7.*] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.)

STELZNER.

Th. Lanser, *Über die Darstellung von Dibromindon aus α-Dibromzimmtsäure.* Das *Dibromindon* (I.) bildet sich (ROSER, HASELOFF, LIEBIG's Ann. **247**. 138; C. **88**. 1267; vgl. LIEBERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2096; C. **98**. II. 779) beim Verreiben von α,β-Dibromallozimmts. (II.) mit konz. Schwefels.; es läfst sich aber auch,

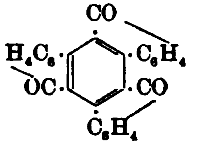
I. $C_6H_4<^{C\cdot Br}_{CO}>C\cdot Br$ II. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot Br \\ HOOC\cdot C\cdot Br \end{matrix}$ III. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot Br \\ Br\cdot C\cdot COOH \end{matrix}$

wie Vf. gefunden hat, aus der stereoisomeren *α,β-Dibromzimmtsäure* (III.) mit sehr guter Ausbeute gewinnen, wenn man dieselbe im Vakuum mit P_2O_5 destilliert. — In gleicher Weise scheint aus *Phenylpropiolsäurehydrobromid*, $C_6H_5\cdot CBr:CH\cdot COOH$, ein *Monobromindon* zu entstehen; die nähere Unters. des Prod. (kanariengelbe, sll. Nadeln aus verd. Essigs., F. 64—65°) scheiterte jedoch bisher an der leichten Zers. desselben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2477—78. 25/9. [24/7.*] Chem. Lab. d. Techn. Hochschule. Berlin.)

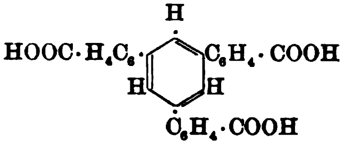
STELZNER.

Th. Lanser, *Über eine neue Darstellungsweise der Triphenyltrimesinsäure.* Durch Schmelzen von Tribenzoylenbenzol (I.) mit KOH erhielten GABRIEL und MICHAEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 1008) eine S. $C_{27}H_{18}O_6$, welche sie als „*Phenenyltribenzoësäure*" (II.) auffafsten. Die gleiche S. läfst sich einfacher darstellen, indem man *Phenylpropiolsäure*, $C_6H_5\cdot C:C\cdot COOH$, mit $POCl_3$ 15—20 Minuten auf ca. 70° er-

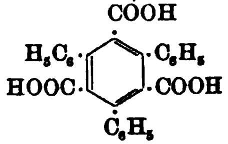
I.



II.



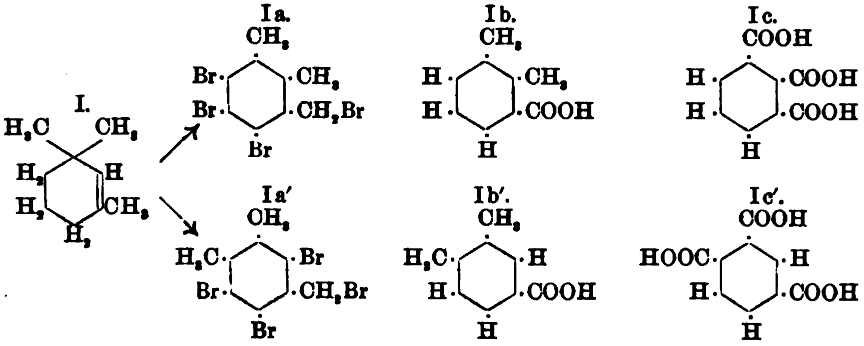
III,



wärmt, das Prod. in w. verd. KOH aufnimmt und mit S. fällt. Da bei dieser Rk. aus der Phenylpropiols. das gegen $POCl_3$ und KOH beständige Tribenzoylenbenzol nicht auftritt, so schliefst der Vf., dafs sich 3 Mol. Phenylpropiols. zu einer S. der Konstitution III. zusammengeschlossen haben, welche er als *Triphenyltrimesinsäure*

bezeichnet. — Gegen diese neue Formel liefse sich jedoch einwenden, dafs das primäre Prod. aus Phenylpropiols. u. $POCl_3$ der Zus. $C_{27}H_{16}O_5$ eines *Triphenyltrimesinsäuremonoanhydrids* (Nädelchen aus Nitrobenzol-A.; F. 256°; wl. in Bzl.; unl. in A., Ä., Eg.) sich wohl in alkoh., jedoch nicht in k. wss. Alkali l. — Ein *Triphenyltrimesinsäuresesquianhydrid*, $(C_6H_5)_3C_6[CO\cdot O\cdot CO]_3\cdot C_6(C_6H_5)_3$, bildet sich durch Erhitzen der S. auf 200°; Nadeln aus Bzl.-Lg.; F. 257—259°; l. in Eg., Bzl.; wl. in A.; unl. in Lg. — Durch Erhitzen des Ag-Salzes mit Jodalkylen liefs sich die Triphenyltrimesins., verestern. *Trimethylester*, $(C_6H_5)_3C_6(COOCH_3)_3$; Blättchen aus verd. Methylalkohol; F. 121°. — *Triäthylester*, $(C_6H_5)_3C_6(COOC_2H_5)_3$; F. 129—130°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2478—81. 25/9. [24/7.*]. Organ. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule Berlin.) STELZNER.

Adolf Baeyer, *Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.* XXIV. Mitteil. **Adolf Baeyer** und **Victor Villiger**, *Über die erschöpfende Bromierung von Isogeraniolen und Jonen.* In der erschöpfenden Bromierung fand sich ein Mittel, hydroaromatische in aromatische KW-stoffe überzuführen; so wurde aus Limonen p-, aus Sylvestren m-Cymol erhalten, während das Euterpen Äthylxylol ergab (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1401. 2067; C. **98**. II. 298. 925). Das Beispiel des letztgenannten Terpens, welches wegen seiner Oxydierbarkeit zur *gem*-Dimethylbernsteinsäure sicher eine *gem*-Dimethylgruppe enthält, zeigt, dafs durch die Bromierung nicht nur eine Dehydrierung, sondern auch eine Wanderung von Methylgruppen verursacht werden kann. Um diese Verhältnisse an Verbb. prüfen zu können, deren Konstitution eine einfachere u. ganz sicher ermittelte ist, wurden das *Isogeraniolen* (I.; TIEMANN, SEMMLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2727; C. **94**. I. 151) und das *Jonen* (II.; TIEMANN, KRÜGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2675; C. **93**. II. 1090; TIEMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 813; C. **98**. II. 98) der erschöpfenden Bromierung unterworfen. Auch hier spaltete sich die *gem*-Dimethylgruppe in zwei getrennte, zu einander in o-Stellung tretende Methylgruppen; da das wandernde Methyl nicht bromiert wird, so ist anzunehmen, dafs diese Wanderung auf der vorübergehenden B. eines Trimethylenringes beruht, welcher, wie man weifs, durch HBr leichter, als durch Br gespalten wird. — I. *Umwandlung des Isogeraniolens in Trimethylbenzolderivate.* Vermischt man Isogeraniolen (I.) in Eg. mit einer gleichen HBr-Lsg. unter Eiskühlung, so bildet sich ein



öliges Hydrobromid; behandelt man dies mit 10 Tln. Br u. $^1/_{10}$ Teil J, so entsteht innerhalb 10 Tagen als krystall. M. ein Gemenge der beiden tetrabromierten Trimethylbenzole Ia und Ia′ (Nadeln aus Essigester; F. 137—139°; wl. in A., Ä., leichter in Bzl., $CHCl_3$). Mittels Ag-Acetat und Eg. wurde hieraus ein Gemisch der zugehörigen Acetate (Nadeln und Blätter) hergestellt, das durch alkoh. KOH zu den betreffenden AA. (Prismen aus Essigester, F. 227—228,5°) verseift wurde. Das Gemisch dieser AA.

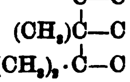
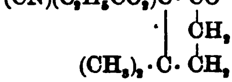
wurde mit Na-Amalgam + A. entbromt, mit Chromsäuremischung zu den Aldehyden und mit $KMnO_4$ dann weiter zu den SS. oxydiert. Neben geringen Mengen einer mit Dampf nicht flüchtigen, in Nadeln krystallisierenden S. (wohl eine Dicarbons.), bildeten sich hierbei *Paraxylylsäure* (Ib′) und *α-Hemellithylsäure* (Ib), welche mit Dampf flüchtig sind u. durch ihre Ba-Salze getrennt wurden. Die erstere S. wurde aus verd. A. in kurzen Prismen vom F. 163—165° erhalten und ergab bei weiterer Oxydation mit $KMnO_4$ *Trimellithsäure* (Ic′). — Die S. Ib, deren Ba-Salz in W. ll. ist, schied sich aus A. in glänzenden Prismen vom F. 144° ab (cf. Jacobsen, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2518). — Ca-Salz, ll. Nadeln. — Ba-Salz, Nadeln aus konz. wss. Lsg. + A. — Ag-Salz, in h. W. l. Nadeln. — Cu-Salz, unl., weißes Pulver. — Pb-Salz, amorph; in h. W. ll. — Die *α*-Hemellithylsäure wird von alkal. $KMnO_4$ bei Wasserbadtemperatur leicht oxydiert; hierbei entsteht intermediär eine wl., aus W. sich in Nadeln abscheidende Dicarbons., die im weiteren Verlaufe der Rk. unter B. von *Hemimellithsäure* (Ic) wieder in Lsg. geht. Letztere wurde nach Graebe (Liebig's Ann. **290**. 217; C. **96**. I. 752) gereinigt; ihre sauren Salze sind wl. und krystallisieren gut; von den neutralen Salzen scheidet sich das Ca-Salz beim Eindampfen als kleisterige, aus haarfeinen Nadeln bestehende M. ab, während das Cu-Salz zu Büscheln vereinigte Nadeln bildet. — Durch die Identifizierung der SS. Ib u. Ib′ ist auch die Konstitution der Zwischenprodd. aufgeklärt u. gleichzeitig nachgewiesen, daß die *gem*-Dimethylgruppe des Isogerianolens thatsächlich in der Weise umgeformt wird, daß das eine Methyl derselben jedesmal in eine der beiden möglichen o-Stellungen wandert, wodurch Hemellithol-, bezw. Pseudocumol-Derivate entstehen.

II. $HC:HC\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2$ / $H_3C\cdot \overset{|}{C}:HC\cdot H\overset{|}{C}\cdot CH{=\!=\!=}\overset{|}{C}H$ III. $HC:HC\cdot C\cdot C(CH_2Br):C\cdot CH_3$ / $H_3C\cdot \overset{|}{C}:(Br)C\cdot \overset{||}{C}\cdot C(Br){=\!=\!=}\overset{|}{C}\cdot Br$

II. *Umwandlung des Jonens in Trimethylnaphtalin.* Behandelt man *Jonen* (II) mit Eg.-HBr, so bildet sich ein gelbes Öl, welches bei der Einw. von Br und etwas J in *1-Brommethyl-2,6-dimethyl-3,4,5(?)-tribromnaphtalin* (III) übergeht; das anscheinend nicht ganz einheitliche Prod. schied sich aus Xylol in flachen Prismen ab, die bei 217—220° schm. u., außer in Nitrobenzol, Chinolin u. h. Xylol, swl. waren. Durch Kochen mit Ag-Acetat in Nitrobenzol-Eg.-Lsg. bildete sich das *Acetat des 1-Methylol-2,6-dimethyltribromnaphtalins*, $(CH_3)_2C_{10}H_2Br_3\cdot CH_2\cdot O\cdot COCH_3$; verfilzte Nadeln aus $CHCl_3$ und A.; F. 181—183°; sehr wl. in Ä., leichter in $CHCl_3$ und aromatischen KW-stoffen; ll. in Nitrobenzol, Chinolin. — *Äthyläther des 1-Methylol-2,6-dimethyltribromnaphtalins*, $(CH_3)_2C_{10}H_2Br_3\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$, aus dem Bromid u. Na-Äthylat in Chinolin; derbe Spieße aus Essigester; F. 141—142°. — *1-Methylol-2,6-dimethyltribromnaphtalin*, $(CH_3)_2C_{10}H_2Br_3\cdot CH_2\cdot OH$, aus dem Acetat durch Verseifen mit methylalkoh. KOH in Chinolin dargest.; konzentrisch gruppierte Nädelchen aus $CHCl_3$ u. A.; F. 230—231°; wird, im Gegensatz zu seinem Acetat u. Äthyläther, wie auch zu seinem zugehörigen Aldehyd, von verd. Salpeters. in Nitrobenzollsg. nicht verändert, von Chroms. in Xylol und Eg. dagegen leicht zum *1-Methylal-2,6-dimethyltribromnaphtalin*, $(CH_3)_2C_{10}H_2Br_3\cdot CHO$, oxydiert. Dieser Aldehyd scheidet sich aus Bzl. in Nadeln vom F. 200—204° ab und geht beim Kochen mit verdünnter Salpeters. in *2,6-Dimethyltribromnaphtalin-1-methylsäure (2,6-Dimethyltribrom-α-naphtoësäure)*, $(CH_3)_2C_{10}H_2Br_3\cdot COOH$, über; warzenförmige Krystallaggregate aus absol., Nadeln aus verd. A.; F. 244—245,5°; ll. in h. A., Ä., Essigester, schwieriger in $CHCl_3$, Bzl. — Äthyläther, $C_{15}H_{13}Br_3O_2$. Scheidet sich beim Einleiten von Dampf in seine alkoh. Lsg. in Nadeln ab; F. 138—142°; wird vom alkoh. KOH nur äußerst schwer verseift. — *2,6-Dimethylnaphtalin-1-methylsäure (2,6-Dimethyl-α-naphtoësäure)*, $(CH_3)_2C_{10}H_5\cdot COOH$, bildet sich beim anhaltenden Schütteln der Tribroms. mit Na-Amalgam; flache Prismen aus Bzl.; F. 168—171°; swl. in W., Lg.; ll. in A., Ä.,

$CHCl_3$. — Ag-Salz. Amorpher, in h. W. l. Nd. — Ba- u. Mg-Salz. Ll. Nädelchen. — K-Salz. Swl. lange Nadeln. — Cd- u. Pb-Salz. Swl. Nädelchen. – Destilliert man die S. mit Kalk, so erhält man nach Naphtalin riechende Blättchen; das hierbei nicht frei von Zersetzungsprodd. erhaltene *2,6-Dimethylnaphtalin*, $(CH_3)_2 \cdot C_{10}H_6$ wird rein durch $2^1/_2$stündiges Erhitzen der S. mit Salzs. (1 : 1) auf 200° gewonnen; grofse, ziemlich wl. Blätter aus A.; F. 110—111°; leicht flüchtig mit Wasserdampf; riecht schwach nach Orangenblüten. — Pikrat. Orangegelbe Nadeln aus A.; F. 142—143°. — Bei Verss., den KW-stoff mit konz. Salpeters. zu einer Methyl-β-naphtoës. zu oxydieren, entstand ein Nitroprod.; Nadeln aus A. vom F. 178°, die sich bei weiterer Einw. der S. in ein sodaunl. Harz verwandelten. — Erwärmt man die 2,6-Dimethyl-α-naphtoësäure in Eg.-Lsg. mit $Na_2Cr_2O_7$, so wandelt sie sich in *2,6-Dimethyl-α-naphtochinon*, $(CH_3)_2C_{10}H_4(:O)_2^{1,4}$, um; gelbe Prismen aus Essigester; F. 137—138°; mit Dampf flüchtig unter Verbreitung eines chinonartigen Geruches. Von $KMnO_4$ wird das Chinon zu *Trimellithsäure*, $C_6H_3(COOH)_3^{1,2,4}$, oxydiert; mkr. verwachsene Prismen aus W.; F. 224—225°. — Ba-Salz. Wl., aus Nädelchen bestehende Warzen. — Ca-Salz. Wl., büschelförmig verwachsene Nadeln. — Ag- und Pb-Salz. Unl. Pulver. — *1-Methylol-2,6-dimethylnaphtalin*, $(CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$, ist durch viertägiges Schütteln des 2,6-Dimethyltribromnaphtalin-1-methylolacetats (siehe oben) mit Na-Amalgam in gekühlter alkoh.-äther. Lsg. erhältlich; Nadeln aus A. u. Lg., die nach dem Trocknen bei 110—115° bei 76—79° schm.; zll., aufser in k. Bzl. und Lg. — Pikrat. Orangegelbe, in Bzl. wl. Nadeln; F. (unscharf) 83°. — Die Oxydation des A. mit CrO_3 in Eg. und dann mit alkal. $KMnO_4$ ergab die 2,6-Dimethyl-α-naphtoësäure vom F. 169—171°; beim Kochen mit HBr in A. bildete sich *1-Brommethyl-2,6-Dimethylnaphtalin*, $(CH_3)_2C_{10}H_5 \cdot CH_2Br$, Blätter aus Lg. und Bzl. vom F. 107—108,5°, die in k. A. u. Lg. wl., sonst ll. sind. — Bei vorsichtiger Reduktion mit Zinkstaub u. alkoh. Salzs. ging das Bromid in *1,2,6-Trimethylnaphtalin*, $C_{10}H_5(CH_3)_3$, über; nach Orangenblüten riechendes Öl; Kp_{18}. 154—156°; Versuche, Substituenten in die Methylgruppen einzuführen, mifslangen. — Pikrat. Orangerote Nadeln aus A.; F. 122—123°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2429—47. 25/9. [14/8.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

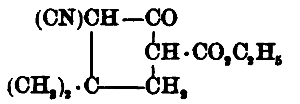
William A. Noyes, *Über die Camphersäure. Synthese von Dimethylcyancarboxäthylcyklopentanon.* Da nach den Unterss. von W. H. PERKIN und THORPE (J. Chem. Soc. London **71**. 1169; C. **98**. I. 248) die Camphers. die Gruppe I. enthalten mufs, so bleiben von den 25 für Camphers. vorgeschlagenen Formeln nur die von PERKIN (Proceedings Chem. Soc. **1896**. 191) und BOUVEAULT (Chem.-Ztg. **21**. 761; C. **97**. II. 855), die von PERKIN (J. Chem. Soc. London **73**. 798; C. **99**. I. 112) und die von BREDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 3049; C. **94**. I. 324) vorgeschlagenen Formeln übrig. Vf. legt dar, dafs von diesen drei Formeln nur die erste (BOUVEAULT) einer Reihe von anderen Thatsachen entspricht.

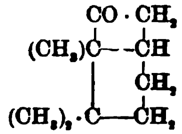
I.  II. 

Das vom Vf. u. HARRIS (Amer. Chem. J. **18**. 694; **20**. 789; C. **96**. I. 974; **99**. I. 359) dargest. Keton müfste, wenn diese Annahmen richtig sind, die Konstitution eines 2,3,3-Trimethylcyklopentanons haben. Die Synthese eines 2,3,3-Trimethylcyklopentanons wurde in folgender Weise vorbereitet. Beim Erhitzen von natriumcyanessigsaurem Äthyl- u. γ-Bromisocapronsäureäthylester, $(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbad, wird der bromierte Ester gröfstenteils in eine ungesättigte S. verwandelt. Es entstehen aber auch ca. 10% *Dimethylcyancarboxäthylcyklopen-*

tanon, $C_6H_4O(CH_3)_2(CN)(CO_2C_2H_5)$, farblose Nadeln, F. 148,5°, zwl. in A., fast unl. in W. — Dem Körper müfste Formel II. oder III. zukommen.

Bei Einw. von Natriumacetessigsäureäthylester auf γ-Bromisocapronsäureäthylester entsteht eine Verb., Kp_{40}. 180—190°, aus Natriummethylmalonsäureäthylester und γ-Bromisocapronsäureäthylester entsteht eine Verb. Kp_{30}. 195—210°. Aus einer dieser Verbb. soll das 2,3,3-Trimethylcyklopentanon gewonnen werden.

III. 

IV. 

Die Beziehungen zwischen α-Campheramids., Aminolaurons., γ-Lauronols. und Campholakton (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 554; C. **95**. I. 1028), die Versuche von Claisen und Manasse über die Umwandlung von Isonitrosocampher in Campheramids. (Liebig's Ann. **274**. 71; C. **93**. I. 981) und die Verss. des Vf.'s (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2326; C. **96**. II. 974) über die COOH-Gruppen der Aminolaurons. u. der dihydroaminocampholytischen S. führen dazu, die von Bouveault (Chem.-Ztg. **21**. 761; C. **97**. II. 856) vorgeschlagene Formel IV. für den Campher anzunehmen. (Bei der früher, C. **97**. II. 856) abgedruckten Formel war versehentlich die CH_2- u. CO-Gruppe vertauscht worden.)

α-Hydroxydihydrociscampholytische Säure. Beim Behandeln des Äthylesters der α-bromdihydrociscampholytischen S. mit Barytlsg. (einige Tage bei 30—40° schütteln!) entstehen ca. 10% *α-hydroxydihydrociscampholytische Säure*, $C_9H_{16}O_3$ (Formel? Der Ref.), Nadeln, F. 112°, wl. in W. und Lg., leichter l. in Bzl. — Die S. giebt beim Kochen mit PbO_2 und verd. H_2SO_4 ein *Keton*, $C_8H_{14}O$, Kp. 167—169°, $D^{20}{}_4$. 0,8956, unl. in W., pfefferminzähnlicher Geruch. — *Ketonoxim*, $C_8H_{15}NO$, Nadeln, F. 104°. — Das Keton giebt mit einem Molekül Benzaldehyd ein Kondensationsprodukt, $C_{15}H_{18}O$, farblose Nadeln, F. 74°. Nach diesem Ergebnis ist gleichfalls die zweite Campherformel von Perkin ausgeschlossen. Nur die obige Formel IV. bleibt für den Campher bestehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2288—92. 25/9. [26/7.] Terre Haute U. S. A. Rose Polytechnic. Inst.) Hesse.

F. von Arlt, *Über Pseudocinchonin und das Verhalten von Hydrochlorcinchonin.* Der Verfasser fand, dafs das Pseudocinchonin von O. Hesse (Liebig's Ann. **276**. 92. 106) kein Isomeres des Cinchonins, sondern mit Cinchotin identisch ist, und dafs bei der Wiederabspaltung der HCl aus Hydrochlorcinchonin durch Silbernitrat oder Kalilauge in beiden Fällen dieselben Basen, allerdings in verschiedenen Gewichtsverhältnissen, entstehen.

Experimenteller Teil. Vf. ging bei seinen Verss., entsprechend den Angaben von O. Hesse (l. c.), vom sogen. sauren salzsauren Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O(HCl)_2$, aus und erhielt, auf Prozente des ursprünglichen Cinchonins berechnet, folgende Ausbeuten:

	bei 100°	bei 80°
Hydrochlorcinchonindichlorhydrat . .	29,2%	33,9%
Rohes „Pseudocinchonin“[1])	64,5 „	48,3 „
Ätherleichtlösliche Base	8,3 „	18,6 „
	102,0%	100,8%

Pseudocinchonin-Cinchotin. Die aus dem rohen Pseudocinchonin durch Kochen mit alkoh. Kali u. durch Umkrystallisieren des Chlorhydrates gereinigte Base erwies

[1]) Enthielt noch Chlorbase, daher beträgt auch die Summe mehr als 100%.

sich der Hauptsache nach als Cinchotin, feine, weifse Nadeln, F. 265—267,5°, swl. in k. A. Neutrales Chlorhydrat (Cinchotinchlorhydrat), $C_{19}H_{24}N_2OHCl + 2H_2O$, aus W. feine, glänzende, weifse Nadeln, F. 216,5°; im Gegensatz zur Beobachtung von HESSE wird ihr Chlor bereits durch $AgNO_3$ vollständig gefällt. Neutrales Jodhydrat, $C_{19}H_{24}N_2OHJ + H_2O$. B. Eine Lsg. von 3 g Chlorhydrat in h. W. unter Zusatz eines Tropfens verd. HCl wird mit 1,5 g KJ versetzt. Aus W. weifse, durchscheinende, spröde Nadeln, F. 127°. Dijodhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O(HJ)_2$. B. Beim vierstündigen Erhitzen des Chlorhydrates, resp. der freien Base selbst mit der zehnfachen Menge HJ im sd. Wasserbade. Aus 50%ig. A. hellgelbe, rhombische, dicke Krystallplatten, resp. kleine Prismen, F. 258,5—259° unter starker Zers. (In der Litteratur findet sich der F. des Cinchotindijodhydrates fälschlich höher, zu 260—262°, angegeben.) — *Jodmethylcinchotin*, $C_{19}H_{24}N_2O \cdot CH_3J$. B. Beim Erhitzen von 4 g Cinchotin mit 0,9 ccm CH_3J unter Befeuchtung mit einer Mischung von 1 Vol. CH_3OH und 2 Vol. $CHCl_3$ im Einschmelzrohr auf 50°. Nach Verjagen des Chlfs. durch Überblasen von Luft bei 40° scheiden sich auf Zusatz von CH_3OH schöne, harte weifse Nadeln oder Prismen aus, F. 244—246°, sll. in 50%ig. A., l. in h. A. oder W. Beim Kochen mit Na_2CO_3 in wss. Lsg. fällt es beim Erkalten unverändert wieder aus. *Jodwasserstoffsaures Cinchotinmethyljodid*, $C_{19}H_{24}N_2O(CH_3J)(HJ)$. B. Beim Erhitzen von jodwasserstoffsaurem Cinchotin mit der berechneten Menge CH_3J und einer Mischung von 1 Vol. CH_3OH + 2 Vol. $CHCl_3$ im sd. Wasserbade. Harte, derbe, gelbe Prismen, bei 221° sich bräunend, bei 227—229° unter Zers. schm., aus W. mit $^1/_2 H_2O$ auskrystallisierend. Im Gegensatz zum Jodmethylcinchotin löst es sich in Sodalsg. mit dunkelbrauner Farbe und erleidet bei etwas längerem Kochen tiefergehende Zers. Durch Abspaltung der HJ zu dem in ihm enthaltenen, mit dem oben besprochenen Jodmethylcinchotin isomeren Cinchotinmethyljodid zu gelangen, glückte nicht. — Oxydation des Cinchotins nach den Angaben von SKRAUP (LIEBIG's Ann. **197**. 374) lieferte, wie beim Cinchonin, lediglich Ameisens.; Cinchotenin liefs sich als Oxydationsprod. nicht nachweisen.

Unters. der Base A, die nach der letzten Krystallisation des Cinchotinchlorhydrates aus der Mutterlauge durch NH_3 ausgefällt u. über ihr Sulfat, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 H_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O$, lange, weifse Nadeln, gereinigt wurde. Die Base stimmt nach ihrem F., der Form u. Löslichkeit des Sulfats mit dem *Allocinchonin* von LIPPMANN und FLEISSNER (Monatshefte f. Chemie **14**. 371 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2005), F. 214—216°, überein. Vgl. auch KOENIGS und HÖPPNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2360; C. **98**. II. 1135) und CORDIER (Monatshefte für Chemie **19**. 477 über die Identität von Allocinchonin mit Apoisocinchonin. — Untersuchung der Base B. Aus der alkal.-alkoh. Mutterlauge, aus der durch Zusatz von W. das rohe Pseudocinchonin ausfiel, scheidet sich nach dem Vertreiben des A. ein dickes, braunes Harz ab, das nach dem Waschen und Neutralisieren mit HCl eine in W. swl. Krystallisation liefert. Aus dieser wird durch Zers. mit NH_3 und Ausäthern eine Base, F. 141°, $[\alpha]_D = +140,7°$, gewonnen, die trotz einzelner Differenzen von den Angaben von CORDIER (l. c.) und von JUNGFLEISCH und LÉGER (C. r. d. l'Acad. des sciences **118**. 29; C. **94**. I. 325) als *δ-Cinchonin* aufzufassen ist. — Unters. der ätherleichtlöslichen Base. Nach dem Ausfällen des rohen Pseudocinchonins bleibt in der verd. alkoh. Mutterlauge des salzsauren Hydrochlorcinchonins *α-Isocinchonin*, und zwar ist seine Menge, wenn die Rk. bei 80° durchgeführt wurde, fast dreimal so grofs, als bei 100°. Neben α-Isocinchonin isolierte Vf. aber noch aus den Mutterlaugen des α-Isocinchonindijodhydrates in Form seines swl. Chlorhydrates das *β-Isocinchonin*. Umgekehrt wie die α-Verb., bildet dieses sich in gröfseren Mengen bei 100, als bei 80°, und geht danach die Umwandlung von α-Isocinchonin in β-Isocinchonin bereits bei niederer Temperatur vor sich, als HESSE angenommen hat.

Wiederabspaltung von Salzsäure aus dem Hydrochlorcinchonin.

Bei der Spaltung mit alkoh. KOH entsteht weit weniger ätherschwerlösl. Base, als bei der Spaltung mit $AgNO_3$. Im ersteren Fall erhält man ein Gemisch von Allocinchonin (Apoisocinchonin) mit nicht unerheblichen Mengen einer höher schm. Base (weiße, ganz feine Nädelchen, F. 246°, $[\alpha]_D = +215,51°$, Sulfat, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2 H_2SO_4 + 2H_2O$, derbe, verzerrte Prismen), die wohl als Tautocinchonin (Cordier) anzusprechen ist, im zweiten Falle bekommt man fast nur Allocinchonin. Von der in Ä. ll. Base erhält man bei der Kalispaltung gegen 80%, bei der Silbernitratspaltung aber viel weniger, und zwar sind von diesen Basen bei der Kalispaltung ca. 44%, bei der Silbernitratspaltung ca. 28% *α*-Isocinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, F. 126 bis 127°, $[\alpha]_D = +51,39°$. Weitere Substanzen neben dieser Base zu isolieren, gelang nicht. (Monatshefte f. Chemie **20**. 425—49. 30/6. [12/5.*] Chemisches Univ.-Inst. Graz.) Roth.

E. Vongerichten, *Über β-Morphimethin.* Aus den stark eingedampften Mutterlaugen, welche sich bei der Darst. des Diacetylmorphols aus Morphinmethylhydroxyd und Essigsäureanhydrid (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1521; C. **99**. II. 122) ergaben, ließ sich ein harziges Chlorhydrat fällen; dieses gab nach dem Verseifen mit verd. Salzs. Nadeln eines in k. W. u. AA. ll. Chlorhydrats, $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HCl + H_2O$; die kirschrote Lsg. in konz. Schwefels. färbt sich beim Erhitzen oder Verdünnen mit W. blau, bei stärkerem Verdünnen intensiv grün. NaOH rief in der wss. Lsg. des Salzes eine blaugrüne Fluorescenz, jedoch keinen Nd. hervor; dagegen fällte Ä. die freie Base, *β-Morphimethin* in grünlichen Ä.-unl. Flocken; Na-Methylat schied aus der alkoh. Lsg. des Chlorhydrats die Base als braunen Sirup aus, der mit Ä. krystallinisch erstarrte. Das Jodmethylat des *β*-Morphimethins ist sll. in W., unl. in Methylalkohol; das Methylhydroxyd unter B. von Morphenol zu spalten, gelang nicht. — Wird salzs. Morphimethin mit Na-Methylat, Jodmethyl und Holzgeist erhitzt, so erhält man das bei 296—298° schm. *β-Methylmorphimethinjodmethylat.* — Bei der Oxydation des *Morpholchinons* mit $KMnO_4$ erhielt der Vf. *Phtalsäure* in sehr guter Ausbeute — eine weitere sichere Begründung der von ihm entwickelten Konstitutionsformeln für Morphol und Morphenol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2379—80. 25/9. [7/8.] Straßburg i. E.) Stelzner.

M. Auerbach und **R. Wolffenstein**, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf tertiäre Basen.* Nach dem von Wernick und Wolffenstein (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1553; C. **98**. II. 356) am N-Methyl- u. N-Äthylpiperidin erprobten Verf. wurden jetzt N-Propyl-, N-Isoamyl- und N-Benzylpiperidin durch H_2O_2 in die entsprechenden N-Alkylpiperidinoxyde übergeführt. Aus sämtlichen Oxyden ließ sich durch konz. Salzs., Einw. von HJ, N_2O_3, SO_2 oder Erhitzen die ursprüngliche Base zurückgewinnen. Bei der Verwendung von SO_2 in $CHCl_3$- oder auch wässeriger Lösung wurden als Zwischenprodd. krystallinische, neutral reagierende Körper beobachtet, welche Jodstärkeblau nicht entfärbten und mit $BaCl_2$ zunächst keine Fällung gaben. Diese Substanzen erwiesen sich als Anhydride von N-Alkyl-N-oxypiperidin-N-sulfoss., denn durch Einw. von W. werden sie in N-Alkylpiperidinsulfate übergeführt. Bei der Einw. von SO_2 auf Dialkylanilinoxyde haben Bamberger und Tschirner (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1882; C. **99**. II. 291) bekanntlich einen anderen Reaktionsverlauf beobachtet: sie erhielten, neben Dialkylanilinen, in der Hauptsache o- und p-Dialkylanilinsulfoss., welche sie sich durch Umlagerung aus primär entstehenden Sulfaminss. hervorgegangen dachten; da aber von Bamberger und Tschirner Sulfaminss. nicht isoliert wurden, so halten die Vff. es für leicht möglich, daß auch bei den Dialkylanilinoxyden sich SO_2 ohne Vermittelung von W. direkt unter B. von N-Oxysulfosäureanhydriden anlagert, welche sich dann zu den entsprechenden Sulfoss. isomerisieren müßten. — *N-Propylpiperidin*, $C_5H_{10}N \cdot C_3H_7$, durch 10-stündiges Erhitzen von Piperidin mit Propylbromid und etwas KOH

auf 120° dargestellt; die schon von LADENBURG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 1348) kurz beschriebene Base siedet bei 149—150°. — Chlorhydrat, $C_8H_{17}N \cdot HCl$. Hygroskopisch; F. 212—213°. — Pt-Salz. F. 179°. — Pikrat. Gelbe Nadeln; F. 121°. — *N-Propylpiperidinoxyd*, $C_5H_{10}N(:O) \cdot C_3H_7$. Krystallinische hygroskopische M.; l. in W., A., $CHCl_3$; unl. in Ä., Lg.; die halogenwasserstoffsauren Salze sind zerfliefslich, das Au-Salz ist ölig. — Pikrat, $C_8H_{17}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. F. 105°. — Durch Erhitzen mit konz. Salzs. auf 220—230° u. bei der Einw. von N_2O_3 wurde N-Propylpiperidin zurückgebildet. SO_2 gab in wss. Lsg., neben N-Propylpiperidinsulfat, *N-Oxy-N-propylpiperidin-N-sulfosäureanhydrid*, $C_5H_{10}N \cdot C_3H_7$; F. 131°; swl. in W., Ä.; ll. in $CHCl_3$,
O⟨—⟩SO_2
Aceton, Bzl.; zers. sich an der Luft unter Wasseraufnahme in N-Propylpiperidin u. Schwefels. — Beim Erhitzen für sich zerfiel das N-Propylpiperidinoxyd in *Propylen*, C_3H_6, u. *N-Aminovaleraldehyd* (*Piperidin-N-oxyd*), $C_5H_{11}NO$. — *N-Isoamylpiperidin*, $C_5H_{10}N \cdot C_5H_{11}$. — Au-Salz, F. 128°. — Pikrat, F. 133°. — *N-Isoamylpiperidinoxyd*, $C_5H_{10}N(:O) \cdot C_5H_{11}$. Feste, etwas hygroskopische M. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{21}NO \cdot HCl + H_2O$. F. des wasserfreien Salzes 102°. — Jodhydrat, $C_{10}H_{21}NO \cdot HJ$. F. 86°. — Pikrat, $C_{10}H_{21}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln; F. 112°. — *N-Oxy-N-isoamylpiperidin-N-sulfosäureanhydrid*, $C_{10}H_{21}NSO_3$. Krystalle; F. 141°; unl. in W., Ä.; l. in Aceton, $CHCl_3$, Bzl. — Unter dem Einflufs der Hitze zerfällt N-Isoamylpiperidinoxyd, analog wie die Methylverb., hauptsächlich in N-Isoamylpiperidin und Sauerstoff. — *N-Benzylpiperidinoxyd*, $C_5H_{10}N(:O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Grofse, hygroskopische Krystalle, bezw. glänzende, sternförmig angeordnete Nadeln mit $^1/_2$ Mol. H_2O aus Aceton + Ä. — Pikrat, $C_{12}H_{17}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Glänzende Kryställchen; F. 128°. — *N-Oxy-N-benzylpiperidin-N-sulfosäureanhydrid*, $C_{12}H_{17}NSO_3$. Krystallinischer Nd.; F. 131—132°; ging beim $^1/_2$-stündigen Erhitzen auf 100° in saures Benzylpiperidinsulfat über.

N-Acylierte Piperidinbasen und Wasserstoffsuperoxyd reagierten nicht miteinander, eine Bestätigung der Hypothese von MENSCHUTKIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1406; C. **95**. II. 277), dafs die Nähe einer sauren Gruppe den dreiwertigen Stickstoff verhindert, in den fünfwertigen Zustand überzugehen. — Die N-Acylpiperidine wurden durch mehrstündiges Erhitzen von Piperidin mit Säureestern auf 150 bis 250° dargestellt. — Das *N-Formylpiperidin*, $C_5H_{10}N \cdot CHO$, vom Kp. 222° zeigte, im Gegensatz zu den Angaben von WALLACH und LEHMANN (LIEBIG's Ann. **237**. 252; C. **87**. 226), keine Reduktionswirkung auf Cu- und Ag-Salze. — *N-Acetylpiperidin*, $C_5H_{10}N \cdot COCH_3$. Kp. 221°. — *N-Propionylpiperidin*, $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_2H_5$. In W. und Ä. sll., sauer reagierende Fl. — *N-Isovalerylpiperidin*, $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_4H_9$. Kp. 248°. — *N-Benzoylpiperidin*, $C_5H_{10}N \cdot COC_6H_5$. Nädelchen aus Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2507—20. 25/9. [15/8.]. Organ. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

W. Hohenemser und **R. Wolffenstein**, *Zur Stereochemie der Piperidinreihe.* Während Coniin (α-Propylpiperidin) nur eine spezifische Drehung von 15,7° besitzt, weist das N-Methylconiin eine solche von 81,33° auf (WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2614; C. **94**. II. 764); der hier zu Tage tretende grofse Einflufs der Alkylgruppe am Stickstoff fand sich wieder, als die optische Drehung des Pipekolins (α-Methylpiperidins) mit derjenigen seiner N-Alkylderivate verglichen wurde, zeigte sich dagegen nicht bei den C-Alkylabkömmlingen der Base. Es scheint somit, dafs der richtende Einflufs des N-Atoms, welcher in den tertiären Piperidinen so viel gröfser ist, als in den sekundären, zusammenhängt mit dem erheblichen Anwachsen des Stickstoffvolums beim Übergang vom sekundären in den tertiären Zustand (vgl. I. TRAUBE, Über den Raum der Atome); dem entspricht es auch, dafs das Molekularvolum des N-Methylconiins und der N-Alkylpipekoline gröfser ist, als das des

Coniins und Pipekolins. — Das *α-Pikolin*, $C_5H_4N \cdot CH_3$, wurde aus Steinkohlenteer-α-pikolin durch fraktionierte Dest. abgeschieden und über das $HgCl_2$-Doppelsalz gereinigt; Ausbeute ca. 200 g reine Base aus 1 kg Rohbase. Das durch Reduktion mit Na + A. gewonnene *α-Pipekolin*, $C_5H_{10}N \cdot CH_3$, wurde in das Chlorhydrat übergeführt und dieses so oft aus A. + Ä. umkrystallisiert, bis es den F. 205° aufwies. Die freie Base ging dann vollständig von 118,3—119° bei 753 mm über. — Die Alkylierung schliefslich wurde durch 16-stündiges Erhitzen des α-Pipekolins mit dem Alkylbromid (1/5 Überschufs über die theoretische Menge) unter Zusatz von festem KOH auf 125—130° bewirkt. — *N-Äthyl-α-pipekolin*, $C_5H_9N(C_2H_5) \cdot CH_3$. D^{18}. 0,8361; Kp_{758}. 148—149°. — Die mittels d-Weinsäure in wss. Lsg. erhaltene *d-Base* zeigte $[\alpha]_D$ = +101,06°; die Reingewinnung dieser Modifikation war schwierig, da das *l*-Base-*d*-Tartrat ungefähr gleiche Löslichkeit und Krystallisationsfähigkeit besitzt, wie das Salz der *d*-Base. — *N-Propyl-α-pipekolin*, $C_5H_9N(C_3H_7) \cdot CH_3$, D^{20}. 0,8296; Kp_{744}. 167—168°. Nach Spaltung durch *d*-Weinsäure gab die *d-Base* $[\alpha]_D$ = +100,34°. — *N-Isoamyl-α-pipekolin*, $C_5H_9N(C_5H_{11}) \cdot CH_3$. D^{19}. 0,831; Kp_{774}. 204—205°. Bei der Spaltung mit *d*-Weins. fiel das *l*-Base-*d*-bitartrat zuerst aus. — *l-Base*: $[\alpha]_D$ = —88,86°.

Salze des N-Isoamyl-α-pipekolins.

	Inaktive Base	*l*-Base	*d*-Base
Pikrat	F. 105°	F. 116°	F. 115°
Pt-Doppelsalz	F. 130—135°	F. 187—188°	F. 181—182°
Bromhydrat	zerfliefslich	F. 163°	F. ca. 161°
Chlorhydrat	zerfließlich	F. 155°	F. 150°
$HgCl_2$-Doppelsalz	ölig	ölig	ölig

Der Einflufs der N-Alkylgruppen tritt deutlich hervor, wenn man an Stelle von $[\alpha]_D$ die Molekularrotation in Rechnung setzt (vgl. TSCHUGAEFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 360; C. **98**. I. 875); man erhält dann:

	Pipekolin	N-Äthyl-P.	N-Propyl-P.	N-Isoamyl-P.
$[M]_D$	31,7°	128,3°	141,4°	150,1°.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2520—24. 25/9. [15/8.] Organ. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule. Berlin.) STELZNER.

A. Marcuse und **R. Wolffenstein**, *Zur Stereochemie der Piperidinreihe.* Da man das Piperidin als ein Hexahydrobenzol ansehen kann, in welchem eine CH_2-Gruppe durch NH ersetzt ist, so war in den Derivaten dieser beiden Körperklassen eine gewisse Analogie der stereochemischen Verhältnisse vorauszusehen, doch mufste, da der Piperidinring nicht so symmetrisch gebaut ist wie der Hexahydrobenzolring, die Zahl der Stereoisomeren in der Piperidinreihe im allgemeinen eine gröfsere sein. Die gleiche Anzahl von Stereoisomeren war unter den Disubstitutionsprodd. z. B. nur dann zu erwarten, wenn in dem Piperidinabkömmling die Substituenten unter sich gleich sind und in symmetrischer Stellung zur Imidogruppe haften. Unter dieser Voraussetzung mufste beispielsweise das α,α'-Dimethylpiperidin wie die Hexahydrophtals. (CONRAD, Dissertat. Zürich 1898) in 4 Formen (unspaltbare *cis*- oder *meso*-Verb., spaltbare *trans*-Verb. und deren beide aktive Komponenten) erhältlich sein. — In diesem Sinne mit der genannten Base angestellte, zur Zeit noch nicht ganz abgeschlossene Verss. ergaben Folgendes: Das als Ausgangsmaterial gewählte technische *β-Pikolin* vom Kp. 140—144,5° enthielt, wie sich durch Kondensation mit Benzaldehyd ermitteln liefs, nur 17½% reines β-Pikolin; dagegen liefsen sich aus ihm, nach sorgfältiger Fraktionierung, etwa 25% *α,α'-Dimethylpyridin*, C_7H_9N, mittels des

Pikrats oder besser des Bromhydrats isolieren. Die Base vom Kp_{765}. $142^1/_2$—$142^3/_4$° gab ein $HgCl_2$-Doppelsalz vom F $191^1/_2$° und lieferte bei der Oxydation mit $KMnO_4$ neben der α,α'-Dipikolins. vom F. 236°, in geringerer Menge eine in W. zl. S. vom F. ca. 130°, welche α-Pikolins. sein dürfte. Die Reduktion wurde mit Na + A. vorgenommen; das erhaltene *αα'-Dimethylpiperidin* (*Lupetidin*) $C_7H_{15}N$, siedete bei 768 mm Druck von $127^1/_2$—$128^1/_4$°. — Chlorhydrat, F. 281°. — Bromhydrat, F. 285°. — Bitartrat, F. 79°. — Pikrat, $C_7H_{15}N$. $C_6H_3N_3O_7$, F. 162—164°. — Den F. des Dithiokarbaminats, $C_{16}H_{30}N_2S_2$, giebt Marckwald (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1329; C. **94**. II. 43) zu 108° an; die Vff. fanden, dafs diese Bestimmung nur für das Arbeiten im geschlossenen Röhrchen gültig ist; im offenen Röhrchen verflüssigt sich das Prod. erst bei 144°. — Bei Spaltungsverss. mittels *d*-Weins. in wss. Lsg. wurden Krystalle erhalten, die bei der Zerlegung durch KOH eine völlig inaktive Base ergaben; in dem beschriebenen Lupetidin scheint also die *Mesoverb.* vorzuliegen. — Im bei der Anfertigung des Reduktionsprod. erhaltenen Filtrat vom salzs. α,α'-Dimethylpiperidin fand sich eine zweite, *Isolupetidin* genannte Base, deren salzs. Salz durch gröfsere Löslichkeit im Aceton charakterisiert ist. Diese Base besitzt ebenfalls die Zus. $C_7H_{15}N$; Kp_{760}. 132—133°. — Chlorhydrat, Krystalle aus A. + Aceton; F. 232—234°. — Bromhydrat, $C_7H_{15}N \cdot HBr$. F. 245°. — Pikrat, $C_7H_{15}N \cdot C_6H_3N_3O_7$, F. 124—127,5°. — Thiokarbaminat, $C_{16}H_{30}N_2S_2$. F. 124—125° (im offenen wie im geschlossenen Röhrchen). — Das Ditartrat der Base krystallisirt nicht, dagegen scheint das neutrale weins. Salz zu Spaltungsversuchen geeignet zu sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2525—31. 25/9. [24/7.*]. Organ. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule. Berlin.) Stelzner.

C. **Moritz** u. **R. Wolffenstein**, *Über die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Alkylgruppen.* Die Kondensation der aromatischen KW-stoffe durch K-Persulfat zu Dibenzylabkömmlingen (Vff., Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 432; C. **99**. I. 835) erreicht, wenn hierfür Methylgruppen zur Verfügung stehen, 15%, wird dagegen bei längeren Seitenketten geringer, weil alsdann die B. von Aldehyden und SS. in den Vordergrund tritt. — *o-o'-Dimethyldibenzyl*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus o-Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2^{1,2}$. Glänzende Blättchen aus A.; F. 66,5°. — *p-p'-Dimethyldibenzyl*, $C_{16}H_{18}$, aus p-Xylol; glänzende Blättchen; F. 82°. — *m-m'-Dimethyldibenzyl*, $C_{16}H_{18}$, aus m-Xylol; farbloses Öl vom Kp. 296° (Vollrath, Z. f. Chemie **1866**. 489). — *3-5-3'-5'-Tetramethyldibenzyl*, $C_{18}H_{22}$, aus Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3^{1,3,5}$; glänzende Blättchen; F. 77—78°. — *α-α'-Diäthyldibenzyl*, $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_6H_5$, aus Propylbenzol; fettglänzende Blättchen; F. 88°. — *m-m'-Di-tertiär-butyl-dibenzyl*, $(CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3$, aus *tertiärem* m-Butyltoluol; Blättchen; F. 149°. — Von Aldehyden wurden aus m-Xylol der *m-Methylbenzaldehyd*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, in Form reines Phenylhydrazons, $C_{14}H_{14}N_2$, (F. 84°) und aus m-*Tert.*-butyltoluol der *m-Tert.-butylbenzaldehyd*, $(CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, in der analogen Verbindung $C_{17}H_{20}N_2$ vom F. 115° isoliert. — Auch die *Oxydation der Essigsäure zu Bernsteinsäure* liefs sich mittels K-Persulfat, allerdings nur in geringerem Betrage (0,8 g Bernsteins. aus 50 g Essigs.), bewirken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2531—34. 25/9. [24/7.*]. Organ. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule. Berlin.) Stelzner.

Zd. H. **Skraup**, *Isomerien in der Cinchoningruppe.* Von den im Laufe der Jahre aus *Cinchonin* durch Anlagern und Wiederabspalten von Halogenwasserstoff dargestellten, mit Cinchonin isomeren Alkaloiden, sind, wie Vf. eingehend darlegt, einige keine chemischen Individuen, sondern Gemenge, andere wieder untereinander identisch. Das *α*- und *β-Isocinchonin* von Hesse [*Cinchonilin* und *Cinchonigin* von Jungfleisch und Léger], das *s-Cinchonin* und *Tautocinchonin* von v. Cordier u. das *δ-Cinchonin* von Jungfleisch sind untereinander und vom Cinchonin bestimmt verschieden. In der folgenden Tabelle sind die Haupteigenschaften dieser Alkaloide zusammengestellt:

	F.	Löslichkeit in		In W. ist das		$[\alpha]_D$
		Alkohol	Äther	Chlorhydrat (Base + HCl)	Jodhydrat (Base + 2HJ)	
α-Isocinchonin . .	127°	sll.	ll.	ll.	swl.	+ 53°
β-Isocinchonin . .	127°	sll.	ll.	wl.	sll.	— 60°
δ-Cinchonin . . .	151°	sll.	wl.	swl.	—	+125°
s-Cinchonin . . .	150°	sll.	wl.	swl.	—	+ 58°

Das *Tautocinchonin* (v. CORDIER, Monatshefte f. Chemie **1898**. 465) ist vom Cinchonin nur sehr wenig verschieden.

Das *Pseudocinchonin* (HESSE) ist nach den Unterss. von v. ARLT nicht mit Cinchonin isomer, sondern es ist *Cinchotin [Hydrocinchonin]*. Das gleiche gilt wahrscheinlich auch von dem *Cinchonifin* (JUNGFLEISCH und LÉGER). — *Apocinchonin, Apoisocinchonin* und *Isoapocinchonin* (HESSE, LIEBIG's Ann. **276**. 116; C. **93**. II. 486) sind mit *Allocinchonin* [LIPPMANN u. FLEISSNER] identisch. — *Homocinchonin* HESSE, LIEBIG's Ann. **276**. 103; C. **93**. II. 486) ist im wesentlichen Cinchonin, und das *Diapocinchonin* (HESSE, l. c.) ist ein Gemenge verschiedener Basen, unter welchen α- und β-Isocinchonin nachgewiesen werden konnten.

Bei Wiederholung der Verss. von PUM (Monatshefte f. Chemie **13**. 683; C. **92**. II. 831) konnte Vf. das β- und γ-*Cinchonin* nicht erhalten, sondern nur Allocinchonin. Wahrscheinlich sind die von PUM erhaltenen Basen Gemenge von Cinchonin mit einer zweiten, später zu beschreibenden Base. — Das *Dicinchonin*, welches HESSE (l. c.) aus den Mutterlaugen der Darst. von Chininsulfat gewann, könnte α-Isocinchonin sein.

Hydrochlorcinchonin. Von HESSE werden vier Formen desselben: *Hydrochlorcinchonin*, *Hydrochlorapocinchonin*, *Hydrochlorapoisocinchonin* und *Hydrochlor-α-isocinchonin* beschrieben. Die ersten drei Verbb. sind nach den Unterss. des Vf.'s identisch. Es empfiehlt sich, diese Chlorhydrate alle mit dem kürzesten Namen: Hydrochlorcinchonin zu bezeichnen. Die vierte Verb. ist von den drei anderen verschieden. (Monatshefte f. Chemie **20**. 571—84. Juli. [13/5.*] Graz. Univ.-Lab.) HESSE.

Zd. H. Skraup, *Über Umlagerungen: Die Umwandlung des Cinchonins in α-Isocinchonin.* Die vom Vf. früher (Monatshefte f. Chemie **18**. 411; C. **97**. II. 767) ausgesprochene Vermutung, „dafs die Umwandlung des Cinchonins in isomere Verbb. beim Erhitzen mit starken SS. in ähnlicher Weise erfolge, wie die von Maleïns. in Fumars. unter ähnlichen Bedingungen, d. h. dafs die Umlagerung abhängig ist von einer parallel laufenden, zweiten chemischen Veränderung der ursprünglichen Substanz", ist durch eingehendes Studium dieser Rkk. bestätigt worden. Die Umlagerung des Cinchonins verläuft in mancher Beziehung einfacher, als man bisher annahm. Einmal sind von den 15 verschiedenen Isomeren des Cinchonins ca. die Hälfte keine chemische Individuen (vgl. vorst. Ref.). Dann hat sich ergeben, dafs die Umlagerung des Cinchonins nicht nur durch H_2SO_4 u. HCl, sondern auch durch Einw. von HBr und HJ erfolgt. Die Halogenwasserstoffss. bewirken die Umlagerung auch bei niederer Temperatur. Bei höherer Temperatur entstehen verschiedene Isomere, bei niederer Temperatur nur α-Isocinchonin, andere Basen jedenfalls nur in so untergeordneten Mengen, dafs dieselben vernachlässigt werden können.

Da die Konstitution des Cinchonins u. α-Isocinchonins noch nicht festgestellt ist, kann man nicht sagen, in welcher Weise die Umlagerung erfolgt. Jedenfalls ist die Konstitution des α-Isocinchonins nicht sehr verschieden von der des Cinchonins, da α-Isocinchonin bei der Addition von HCl, HBr u. HJ Verbb. giebt, welche mit den

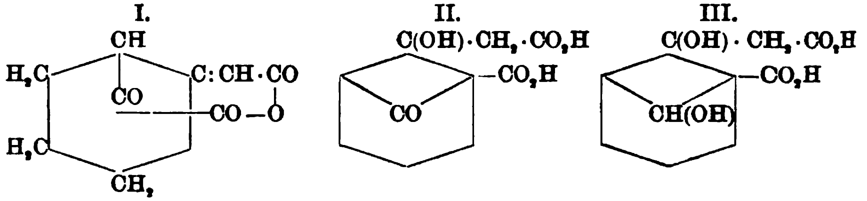
entsprechenden Verbb. aus Cinchonin identisch sind. Vf. nimmt aus diesen und anderen Gründen an, dafs die Isomerie nur räumlich zu erklären ist.

Läfst man auf Cinchonin konz. Halogenwasserstoffs. einwirken, so verlaufen die beiden Prozesse: Addition von Halogenwasserstoff u. Umlagerung in α-Isocinchonin stets gleichzeitig neben einander. Beide Rkk. werden durch Erhöhung der Konzentration der S. oder Temperaturerhöhung derart beschleunigt, dafs die in das α-Isocinchonin, bezw. das Additionsprod. verwandelten Mengen Cinchonin stets in einem bestimmten Verhältnis stehen (vom Vf. „Umwandlungsverhältnis" genannt). Die Geschwindigkeit der Addition ist bei HJ am gröfsten, bei HCl am kleinsten. Für 10fach normale SS. u. bei 25° stehen die Anfangsgeschwindigkeiten in dem Verhältnis 200000 : 400 : 1, so dafs HBr 400mal, HJ 200000mal schneller addiert wird, als HCl. — Die Geschwindigkeit der Umlagerung steht im gleichen Verhältnis. Das Umwandlungsverhältnis ist aber für die verschiedenen SS. ein anderes: Für HCl : $^1/_{0,8}$, für HBr : $^1/_3$ u. für HJ : $^1/_8$. — Da das Umwandlungsverhältnis bei Änderung der Dauer, der Konzentration und der Temperatur unverändert bleibt, so mufs das Umwandlungsverhältnis nur von der chemischen Natur der in Rk. tretenden Verbb. abhängig sein. Das Additionsprod. ist nicht eine Zwischenform von Cinchonin und Isocinchonin, wie Wislicenus die Brombernsteins. als Zwischenprodukt zwischen Maleïn- u. Fumarsäure auffafst. Denn gerade bei den Konzentrationen der SS. u. bei denjenigen Temperaturen, bei welchen viel α-Isocinchonin aus Cinchonin entsteht, bleibt das Additionsprod. unverändert. Die Umwandlung von Cinchonin in α-Isocinchonin ist also eine indirekte. — Gegen die Annahme, dafs diese Umwandlung auf die Wirkung von Ionen zurückzuführen ist, sprechen verschiedene Thatsachen: 1. kann man bei den 10- bis 14fachen normalen Halogenwasserstoffss. nicht einen so verschiedenen Grad der elektrolytischen Dissociation annehmen, als zur Erklärung der so verschiedenen Einw. der drei SS. notwendig ist; 2. wirkt 14fache normale Salpeters. überhaupt auf Cinchonin nicht umwandelnd ein, obgleich das Leitungsvermögen fast so grofs, wie das der 14fach normalen HCl ist. Man gelangt vielmehr zu dem Resultat, dafs die bei der additionellen Rk. entstehende Energieänderung sekundär die Umwandlung des Cinchonins in α-Isocinchonrn bewirkt. Letzterer Punkt wird noch eingehender vom Vf. besprochen. — Im experimentellen Teil legt Vf. genau seine einzelnen Unterss. dar. Auf dieselben näher einzugehen, ist nicht angängig. Es sei daher auf das Original verwiesen. An neuen Verbb. wird vom Vf. das *Cinchonindinitrat*, $C_{19}H_{22}N_2O(HNO_3)_2$, beschrieben, krystallwasserfreie Prismen, zwl. in k. A. u. W., ll. in h. A. u. W. (Monatshefte f. Chemie **20**. 585 bis 616. Juli. [12/5.*]. Graz. Univ.-Lab.) Hesse.

Max Bamberger und **Anton Landsiedl**, *Zur Kenntnis der Überwallungsharze.* (IV. Mitteilung.) *Die Überwallungsharze der Lärche.* Das früher (Monatshefte f. Chemie **18**. 481; C. **97**. II. 975) beschriebene *Lariciresinol* hat nach neueren Bestimmungen die Formel $C_{19}H_{22}O_6$ u. den F. 169°. Bei Einw. von Acetylchlorid entsteht das *Tetraacetyllariciresinol*, $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$, lange Nadeln, F. 160°, welches beim Verseifen eine mit dem Lariciresinol isomere *Verbindung*, $C_{19}H_{22}O_6$, F. 97°, liefert. — Das *Triacetyllariciresinol*, $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCOCH_3)_3\cdot OH$, bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf Larisiresinolkalium entstehend, krystallisiert aus absolutem A. oder verd. Eg. in weifsen Nadeln, F. 92°, unl. in verd. KOH, giebt gleichfalls beim Verseifen mit alkoh. KOH die Verb. $C_{19}H_{22}O_6$, F. 97°. — Das *Dimethyllariciresinol*, $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3)_2(OH)_2$, entsteht schwierig bei Einw. von CH_3J auf das K-Salz, weifse Nadeln, deren F. nicht angegeben werden kann. — *Diäthyllariciresinol*, $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2(OH)_2$, weifse Nadeln (aus absol. A.), F. 169°, unl. in verd. KOH. — Vf. schliefst aus seinen Unterss., dafs von den vier Hydroxylgruppen des Lariciresindols zwei phenolischen u. zwei alkohol. Charakter besitzen. (Monatshefte f. Chemie **20**. 647—59. Juli. [22/6.*]. Wien. Techn. Hochsche.) Hesse

J. Herzig, *Über Brasilin und Hämatoxylin.* (V. Mitteilung.) Die letzte Abhandlung des Vf.'s (Monatshefte f. Chemie **19**. 738; C. **99**. I. 625) hat verschiedene Publikationen veranlafst, doch ist die Konstitutionsfrage des Brasilins und Brasileïns nach Vf.'s Ansicht dadurch noch nicht entschieden. Vf. äufsert seine Bedenken sowohl gegen die von GILBODY u. PERKIN (Proceedings Chem. Soc. **15**. 27. 75; C. **99**. I. 750. 936), als auch die von FEUERSTEIN und v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1024; C. **99**. 1132) aufgestellten Konstitutionsformeln, da bisher noch keine genügenden Beweise für die Annahme eines präformierten Pyronringes im Brasilin erbracht sind. — Zum Schlufs macht Vf. darauf aufmerksam, dafs die Konstitution des *Fisetoldimethyläthers* (vergl. FEUERSTEIN und v. KOSTANECKI, l. c.) bereits von ihm selbst völlig aufgeklärt worden war, und dafs v. KOSTANECKI und TAMBOR nur die von ihm angenommene Stellung der Seitenkette im Fisetoldimethyläther bewiesen haben. Die betreffenden Daten hierfür finden sich in den von FEUERSTEIN und v. KOSTANECKI nicht zitierten Arbeiten des Vf.'s (Monatshefte f. Chemie **14**. 39 u. **15**. 683). (Monatshefte f. Chemie **20**. 461—66. 30/6. [4/5.*] I. Chemisches Lab. Univ. Wien.) ROTH.

Hans Meyer, *Zur Kenntnis des Anemonins.* (II. Mittlg.) Zur Forts. der früheren Unterss. (Monatshefte f. Chemie **17**. 283; **18**. 393; **19**. 707; C. **97**. II. 770; **99**. I. 626), durch welche die Formel des Anemonins $C_{10}H_8O_4$ begründet und die Beziehungen zum Cantharin ermitttelt wurden, hat der Verfasser zunächst die Bromierung nach HANRIOT (Bull. Soc. Chim. Paris [2] **47**. 683) unternommen und dabei konstatiert, dafs das *Anemonintetrabromid*, $C_{15}H_{12}O_6Br_4$, von HANRIOT nicht existiert u. daher aus der Litteratur zu streichen ist. Dagegen wurde durch Reduktion des Anemonins in alkoh. salzsaurer Lsg. mit Zink eine Verb. erhalten, welche die von HANRIOT angegebene Zus. $C_{15}H_{20}O_6.H_2O$ hatte. Dieses *Hydroanemonin* von HANRIOT ist aber



ein Ester, welcher beim Verseifen *Anemonolsäure*, $C_8H_{12}O_4(CO_2H)_2$, farblose Blättchen (aus W.), F. 151—153°, liefert. Der Ester entsteht beim Reduzieren unter Mitwirkung des Alkohols. Beim Reduzieren des Anemonins mit wss. HCl wurden negative Erfolge erzielt. — Das Ag-Salz der Anemonols., ein weifses Pulver, giebt bei Einw. von CH_3J die *Dimethylanemonolsäure*, F. 93—94°, ll. in A. und Ä., welche beim Erhitzen mit W. leicht verseift wird.

Die mitgeteilten Verss. veranlassen den Vf., für das Anemonin die Formel I. aufzustellen, durch welche auch die Beziehungen des Anemonins zum Isocantharidin zum Ausdruck gebracht werden. Für die *Anemoninsäure* ergiebt sich dann Formel II., für Anemonols. Formel III. (Monatshefte f. Chemie **20**. 634—46. Juli. [15/6.*] Prag. Univ.-Lab.) HESSE.

Physiologische Chemie.

Adolf Jolles, *Über die Einwirkung von Jodlösungen auf Bilirubin und über eine quantitative Methode zur Bestimmung desselben im Harn.* Der Vf. hat früher (PFLÜGER's Arch. **75**. 1; C. **94**. I. 976 u. II. 116) angegeben, dafs Bilirubin durch Jod oxydiert, und hierbei quantitativ in den grünen Farbstoff Biliverdin übergeführt wird.

Diese Angabe wird jedoch von Thudichum (J. pr. Ch. [2] **53**. 314; C. **96**. I. 1212) bestritten u. eine Jodsubstitution angenommen. Erneute Verss. des Vf.'s lassen denselben jedoch seine Theorie aufrecht erhalten. Die Jodsubstitution wird schon deshalb unwahrscheinlich, weil bei hierzu günstigeren Bedingungen, nämlich bei Einw. von Joddampf auf Bilirubin, keine Substitution eintritt. Läfst man nun auf eine Lsg. kleiner Bilirubinmengen in Chlf. Hübl'sche ($HgCl_2$-haltige) Jodlsg. einwirken, und zwar genau die 2 J für die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ entsprechende Menge, so kann man das grüne Prod. isolieren. Dasselbe war jodfrei und gab Analysenresultate, die mit der Formel $C_{16}H_{18}N_2O_4$ ganz gut übereinstimmen. Die Eigenschaften des nach dieser Methode erhaltenen *Biliverdins* stimmen mit den bekannten überein.

Läfst man einen Überschufs verd. Hübl'scher Jodlsg. auf Bilirubin in Chlf.-Lsg. einwirken, so resultiert nach mehreren Stunden ein gelbes Prod. Nach Titrationsverss. ist dasselbe um 3 Atome Sauerstoff reicher, als Bilirubin. Zu seiner Darst. wird am besten die dem entsprechende Menge Jodlsg. angewandt. Auch diese Verbindung ist jodfrei. Sie hat wahrscheinlich die Zus. $C_{16}H_{18}N_2O_6$ und wird vom Vf. *Bilixanthin* benannt. Sie ist l. in A., Chlf., zum grofsen Teil l. in Ä., unl. in CS_2.

Die quantitative Bestimmung des Bilirubins beruht darauf, dafs man dasselbe durch Ausschütteln in Chlf. überführt, diese Lsg. durch Ausschütteln mit verd. Salzs. reinigt und mit $^1/_{100}$n. Hübl'scher Jodlsg. und Thiosulfat titriert. (Monatshefte f. Chemie **20**. 282—306. März. [9/2.*] Wien.) Posner.

R. Kobert, *Über blutzersetzende Pilzgifte.* Im Knollenblätterschwamm sind wenigstens zwei Gifte vorhanden, ein Alkaloid u. ein Toxalbumin. Nach Verfütterung eines in A. l., in Ä. unl. Alkaloids war beim Kaninchen und bei der Katze keine Blutzersetzung oder fettige Degeneration der Organe wahrzunehmen. Das Toxalbumin, das *Phallin*, wirkt ähnlich, aber viel stärker als die Helvellas., indem es die roten Blutkörperchen auflöst. Hierbei gelangen zur Wirkung: 1. gelöstes Oxyhämoglobin, 2. gelöste Glycerinphosphors., 3. Bröckelchen vom Stroma. Durch das Freiwerden der Glycerinphosphors. wird die Alkaleszenz des Blutes herabgesetzt u. hierdurch das gelöste Hämoglobin teilweise in Methämoglobin übergeführt, wodurch Cyanose entsteht. Im Reagensglase liefs sich eine Auflösung der roten Blutkörperchen noch bei mehr als 100000facher Verdünnung des Phallins nachweisen. — Der Sektionsbefund der mit Phallin vergifteten Tiere ergab multiple Blutaustritte in verschiedenen Organen. Manchmal waren Blut und Harn methämoglobin- oder gallenfarbstoffhaltig. In der Regel war die Niere stark verändert. — Im Champignon, sowie in anderen efsbaren Pilzen konnte Vf. niemals Phallin nachweisen. (Sitzungsberichte der naturforschenden Gesellschaft zu Rostock **1899**. No. 5.) Siegfried.

Agrikulturchemie.

Gunner Jörgensen, *Weitere Untersuchungen über die aus mehreren käuflichen Rapskuchen gewonnenen flüchtigen Senföle* (vgl. Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **27**. 697; C. **98**. II. 927). Die unters. Rapskuchen zerfielen auf Grund einer mkr. Unters. in 4 Gruppen. 1. Kuchen, die aufser den Samen von Raps oder Rübsen nur solche Samen noch enthielten, welche mit W. kein flüchtiges Senföl entw. Soweit diese Kuchen fast nur Rapssamen enthielten, betrug ihr Senfölgehalt ca. 0·15% (Krotonylsenföl(?); das daraus dargestellte Thiosinamin hatte ca. $21^1/_4$% N). Der Gehalt von nur aus Rübsensamen bestehenden Kuchen an Senföl war dagegen höher = ca. 0,6%; dasselbe schien ein Gemisch von Krotonyl- u. Angelylsenföl zu sein (Thiosinamin daraus = ca. 20% N). — 2. Kuchen, die hauptsächlich aus Raps oder Rübsen bestehen, jedoch kleine Mengen von anderen senföl-

entw. Cruciferensamen enthielten. Hier schwankte der Senfölgehalt zwischen 0,3 u. 0,7%. Der N-Gehalt der aus den Ölen erhaltenen Thiosinamine betrug 20,3 bis 21,2%. — 3. Kuchen, welche mit einer etwas gröfseren Menge von „indischen Samen“ (Samen von Brassica dichotoma, glauca, juncea, ramosa, welche alle mit W. Senföl entw.) verunreinigt waren. Senfölgehalt 0,3—0,9%, N-Gehalt der Thiosinamine 20,7—22% (das Thiosinamin der mit Samen von Brassica ramosa verunreinigten Kuchen hatte 21% N). — 4. Kuchen, welche viel „indischen Samen“ enthielten. Senfölgehalt 0,45—1,3%; N-Gehalt der Thiosinamine 20,8—23,7%, und zwar hatten die Thiosinamine derjenigen Kuchen, welche als für das Vieh gesundheitsschädlich bezeichnet waren, den höheren N-Gehalt = ca. 22,5% (Allylthiosinamin = 24,14% N). — Vergleicht man die Resultate der Unterss. dieser 4 Klassen, so findet man in den vorzugsweise Rapssamen und kein flüchtiges Senföl entw. Samen enthaltenden Kuchen geringere Mengen Senföl als in denjenigen, welche Rübsen- oder „indischen Samen“ in überwiegender Menge enthalten.

Wenn man auf Grund der Entw. flüchtiger Senföle die Gesundheitsschädlichkeit der käuflichen Rapskuchen beurteilen will, so ergiebt sich folgendes. Diejenigen Kuchen, welche einer mkr. Unters. zufolge fast ausschliefslich aus Raps- od. Rübsensamen bestehen, entw. wenig Senföl und können ohne besondere Vorsicht verfüttert werden. Zeigt dagegen die mkr. Prüfung einen beträchtlichen Gehalt an „indischen Samen“, und ergiebt die weitere Unters. gröfsere Mengen Senföl (über 0,6%) mit hohem N-Gehalt der daraus gewonnenen Thiosinamine (über 22%), so ist bei Verwendung der Kuchen als Viehfutter Vorsicht geboten.

Die Abhandlung enthält ferner einige Verss. über das Widerstandsvermögen der entw. Senföle gegenüber Erwärmung mit W. auf 40°. (Landw. Vers.-Stat. **52**. 269 bis 290. 8/9. Kopenhagen. Lab. v. Prof. STEIN.) v. SODEN.

Mineralogische und geologische Chemie.

D. A. Kreider, *Trennung rechts- und linksdrehender Krystalle nebst Beobachtungen über das Wachstum und die Eigentümlichkeiten der Krystalle des Natriumchlorats.* Beim Natriumchlorat die rechts- und linksdrehenden Krystalle krystallographisch zu unterscheiden, hält schwer, da die hemiëdrischen Pyramidenflächen nur selten deutlich erkennbar sind; auch die gebräuchliche optische Prüfung ist nicht empfehlenswert, da ihr allemal nur ein Krystall unterworfen werden kann. Wesentlich bequemer würde schon die Anwendung des Polarimeters (SCHEIBLER und LAURENT) sein, doch ist auch da allemal blofs ein einzelner Krystall bestimmbar, infolgedessen suchte Vf. nach dem nämlichen Prinzip ein gröfseres Gesichtsfeld der Beobachtung zugänglich zu machen und kann jetzt folgende Konstruktion vorschlagen: Das Licht einer künstlichen Lichtquelle wird vermittels eines Spiegels durch einen Polarisator geworfen und alsdann durch eine Bikonvexlinse, sowie durch einen Natriumchloratkrystall (dicker als die zu untersuchenden und von bekanntem Drehvermögen) geleitet. Über dem Krystall befindet sich eine Plankonvexlinse, deren obere plane Fläche als Unterlage für das Glas mit den zu untersuchenden Krystallen dient, und über dieser Linse endlich gelangt das Licht durch den Analysator in das Auge des Beobachters. Es ist klar, dafs wenn man den Analysator so justiert, dafs das blaue Licht vom Polarisator und Krystall eben ins Rot übergeht, jeder kleine auf die plane Fläche gebrachte weitere Krystall entweder das Blau wiederherstellen oder das Rot intensiver machen mufs. Man kann natürlich mit diesem App. auf einmal eine grofse Anzahl von Krystallen übersehen und sortieren. — Was die Ausscheidung der Krystalle aus einer Lsg. anlangt, so ist die rechts-, bezw. linksdrehende Substanzmenge unabhängig von der ursprünglich in Lsg. gegebenen; blieben aber Krystallreste ungelöst bis zum Be-

ginn der Krystallisation, so wirken dieselben als Nuclei, und die Substanz krystallisiert in der Hauptsache mit ihrem Drehungsvermögen aus. Dasselbe ist der Fall, wenn aus irgend welchem Grunde zunächst sich blofs ein Krystall anfängt zu bilden. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **8**. 133—38. Sloane Physical Laboratory. Yale University.) HAZARD.

A. E. Tutton, *Die thermische Deformation der krystallisierten Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium.* Vf. dehnt seine Unterss. über die Beziehungen zwischen den morphologischen u. physikalischen Eigenschaften der Krystalle isomorpher Salzreihen auf der einen Seite und ihrer chemischen Zus. auf der anderen (vergl. Z. Krystall. **21**. 491; **24**. 1; **27**. 113. 252 und 266; **29**. 63) auf die thermischen Deformationen jener Salze aus und gelangt zu folgender Hauptschlufsfolgerung: die thermischen Deformationskonstanten der Krystalle der normalen Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium bieten Variationen dar, welche gemeinschaftlich mit den morphologischen, optischen und anderen physikalischen Eigenschaften, dem Sinne des Fortschreitens der Atomgewichte der in den Salzen enthaltenen Metalle folgen. (Z. Krystall. **31**. 426—57. Oxford.) HAZARD.

Arnold Nabl, *Über färbende Bestandteile des Amethysts, Citrins und gebrannten Amethysts.* Da sich häufig Amethyst und Citrin in einem Stücke neben einander finden, will der Vf. feststellen, ob der Citrin mit durch Erhitzen gelb gewordenem Amethyst identisch ist. Da bei der geringen Menge färbender Substanz die chemische Analyse hierüber keinen Aufschlufs giebt, wird die Unters. spektralanalytisch ausgeführt. Es wird die Absorption planparalleler Platten von Citrin u. von Amethyst vor und nach dem Erhitzen genau gemessen (s. die Kurven im Original). Sowohl nach der spektralanalytischen Unters., als auch aus der Thatsache, dafs Amethyst genau wie Rhodaneisen bei vorsichtigem Erhitzen auf 150° unter (Krystall-) Wasserabgabe gelb, beim Abkühlen an der Luft aber wieder violett wird, schliefst Vf., dafs die färbende Materie des Amethysts Rhodaneisen ist, was auch mit der Entstehungsweise des Amethysts viel besser zu vereinen ist, als die Annahme von eisensauren Verbb. Eine Schwefelbestimmung im Amethyst ergab 0,52%, was allerdings sehr viel mehr ist, als der vorhandenen Kohlenstoffmenge in Form von Rhodaneisen entspricht. Vf. hält es den vorliegenden Resultaten nach für durchaus möglich, dafs Citrin wenigstens häufig durch Erhitzen gelb gewordenen Amethyst darstellt. (Monatshefte f. Chemie **20**. 272—81. März. [3/2.*] Wien. Lab. d. Prof. LIPPMANN. Univ.) POSNER.

J. H. L. Vogt, *Über die relative Verbreitung des Vanadins in Gesteinen.* Vf. giebt zunächst eine Übersicht der von W. T. HILLEBRAND (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **6**. 98) gewonnenen Resultate. Danach hatte ein Pyroxengneifs mit 0,083% V_2O_3 den höchsten Vanadingehalt, ferner lieferte eine Durchschnittsprobe von 498 verschiedenen Kalksteinen 0,004% V_2O_3, eine solche von 253 verschiedenen Sandsteinen 0,003% V_2O_3, ein Dachschiefer lieferte 0,007, ein anderer 0,014% V_2O_3. Was die Eruptivgesteine anlangt; so schwankte bei 23 Analysen von Gabbros und Dioriten mit zugehörigen Gang- u. Tagesgesteinen (Gabbro, Amphibolgabbro, Norit, Pyroxenit, Diorit, Diabas, Labradorporphyrit, Basalte, Andesite) der Vanadingehalt zwischen 0,015 und 0,052 betrug also im Mittel 0,035% V_2O_3. Bei Syeniten, Monzoniten, Quarzdioriten (Syenit, Nephelinsyenit, Quarzdiorit, Monzonit, Syenitlamprophyr, Phonolith, sauren Andesiten etc.) lieferten 16 Analysen Spur bis 0,038, im Durchschnitt 0,020% V_2O_3. Von Graniten etc. mit zugehörigen Gang- und Tagesgesteinen mit 65, ja meist über 70% SiO_2 ergaben 14 Analysen im Durchschnitt 0,006% V_2O_3. In zwei Peridotit- und Serpentingesteinen fand sich kein Vanadin. Nach alledem ist das Metall in den Eruptiv- und den diesen entstammenden Sedi-

mentgesteinen durchaus nicht so selten, als seither angenommmen wurde, u. zwar ist es in den basischen Gesteinen verhältnismäfsig am reichlichsten vorhanden. Durch weitere Unterss. fand HILLEBRAND, dafs das V namentlich in den R_2O_3 führenden Eisen-Magnesium-Silikatmineralien, und zwar vorzugsweise als V_2O_3, nicht als V_2O_5 auftritt. Bezüglich des Molybdäns konnte festgestellt werden, dafs dasselbe in den sauren Gesteinen reichlicher als in den basischen, immer aber nur in äufserst geringen Quantitäten vorhanden ist. Aus HILLEBRAND's und seinen eigenen Unterss. berechnet nun Vf., dafs der durchschnittliche V-Gehalt der festen Erdkruste etwa zwischen 0,0025 und 0,005 liegen dürfte. „Vanadin ist bedeutend spärlicher vorhanden als Titan (ca. 0,3% durchschnittlich in den Gesteinen), Phosphor (ca. 0,09%), Mangan (ca. 0,075%) und Schwefel (ca. 0,06%), ferner auch spärlicher als Barium (ca. 0,03), Zirkonium (ca. 0,01—0,02%) und Chrom (ca. 0,01%); nähert sich in bezug auf Verbreitung mehr der von Lithium, Strontium und Nickel (jedes etwa 0,005%) gebildeten Stufe, ist aber doch wohl noch etwas seltener als diese Metalle. Noch später in der Reihe, nämlich wahrscheinlich in einer Durchschnittsmenge von vielleicht etwas weniger als 0,001% folgen Cerium und Yttrium, dann Kobalt mit ca. 0,0005% u. Thorium mit ca. 0,0001%; Zinn u. Beryllium stehen etwas höher." Im Gegensatz zu dem an die basischen Eruptivgesteine wesentlich gebundenen V finden sich seine nächsten Verwandten, Niobium u. Tantal, besonders auf den granitischen Gängen. Molybdän, Wolfram und Uran werden auf die sauren, das nahe verwandte Chrom dagegen auf die basischen Gesteine zurückgeführt. (Zeitschrift f. praktische Geologie. **1899**. 274—77.) HAZARD.

W. W. Miller jr., *Analyse eines Schmirgels von Virginia.* Das Mineral stammt aus der Gegend von Whitle, ist schwarz, krystallinisch, magnetisch u. polar. D. 4,205. Härte 8. Es ist unschmelzbar und zeigt keinen Glühverlust. Es enthält:

Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	Ti_2O_3	Na_2O	Summe
56,74	15,50	20,77	0,68	1,86	3,95	99,50.

Wahrscheinlich ersetzt das Natron etwas Eisenoxydul bei der B. von Hercynit, so dafs weniger Al_2O_3 in Form von Korund vorhanden ist, als berechnet wird. Unter Vernachlässigung von SiO_2, Ti_2O_3 und Na_2O, ergiebt sich 22,48% Magnetit, 33,34% Hercynit und 37,16% Korund. (Amer. Chem. J. **22**. 212—13. September. [Juni.] Univ. Virginia.) POSNER.

W. W. Miller jr., *Analyse von Smithsonit von Arkansas.* Das Mineral stammt aus der „Morning-Star"-Mine bei Batesville. Es kommt traubenförmig vor u. schliefst Zinkblende ein, ist grauweifs, perlenglänzend, durchscheinend. Härte = 5, D. 4,179. Die Analyse ergab:

ZnO	CdO	CuO	FeO	CO_2	SiO_2	Summe
63,67	1,06	0,21	0,07	34,69	0,52	100,22.

(Amer. Chem. J. **22**. 218—19. Sept. [Juni 1898]. Univ. Virginia.) POSNER.

W. Meyerhoffer, *Über die die Umwandlung des Boracits begleitende Volumänderung.* Vf. hat nach der dilatometrischen Methode den Umwandlungspunkt vom rhombischen in regulären Boracit bestimmt. Aus den Beobachtungen des mit Quecksilber gefüllten Dilatometers bei wechselnder und bei konstanter Temperatur ergiebt sich, dafs der genau korrigierte Wert bei 266,2° liegt, und dafs der Vorgang von einer Kontraktion des Volums begleitet ist. Erhöhung des Druckes wird demnach eine Herabsetzung der Temperatur zur Folge haben. Der auf rund 266° angegebene Umwandlungspunkt stimmt mit der Angabe von MALARD (261°) gut überein. (Z. physik. Ch **29**. 661—64. 19/9. [Juni.] Berlin-Wilmersdorf.) BÖTTGER.

V. Goldschmidt, *Über Trögerit und künstlichen Uranospinit.* 1. Trögerit von Grube Weifser Hirsch bei Schneeberg. Die ca. 1 mm breiten und 0,2 mm dicken Täfelchen sind tetragonal ihrer Form nach, während die optischen Eigenschaften für das monokline System sprechen. Beim tetragonalen System würde $a:c = 1:2,16$ sein. Vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis, gute nach dem Prisma. Bei Wahl des monoklinen Systems würde man, die Symmetrieebene (Hauptspaltungsfläche) aufrecht genommen, erhalten: 0,463 : 1 : 0,463, $ac = 90°$. Was das optische Verhalten anlangt, so ist der Trögerit optisch zweiaxig, die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Hauptspaltungsfläche, die Doppelbrechung ist negativ. Auf vielen Kryställchen sitzen regelmäfsig orientiert solche von Zeunerit, mit dem der Trögerit trotz der verschiedenen Zahl der Wassermoleküle vielleicht isomorph ist. Diese Isomorphie würde zugleich die tetragonale Deutung erhärten. Die Abwägung aller Gesichtspunkte führt Vf. zu dem Schlusse, den Trögerit für tetragonal u. für optisch anormal zu erklären, und das tetragonale System mit oder ohne Anomalie auch für die übrigen Uranglimmer (Autunit, Uranospinit, Uranocircit, Torbernit, Zeunerit, Phosphuranylit) zu vermuten. 2. Künstlicher Uranospinit zeigte sich u. Mikr. als ein Aggregat quadratischer Täfelchen mit Winkeln von 90° und Spaltrissen unter 90° parallel den Kanten. Er war optisch einaxig, negativ wie Zeunerit, während das natürliche Vorkommnis nach Weisbach optisch zweiaxig ist. Der künstliche Uranospinit gehört somit zum tetragonalen System, und es ist zu vermuten, dafs dies auch mit dem natürlichen der Fall und derselbe optisch gestört ist, ebenso wie der Trögerit und die ganze Gruppe der Uranglimmer. (Z. Krystall. **31**. 468—78. Heidelberg.)
Hazard.

C. Viola, *Zur Kenntnis des Anorthits vom Vesuv.* Der Anorthit wird mit Wiik (Z. Krystall. **23**. 379) der asymmetrischen Klasse zugeteilt, und konstatiert, dafs eine optische Axe genau in die Fläche (001) fällt. (Z. Krystall. **31**. 484—98. Rom.) Hazard.

P. Nikolajew, *Die Resultate der vorläufigen Untersuchungen des neuen Minerals Loranskit.* Seltene Erden, welche ein Absorptionsspektrum zeigen, fehlen vollkommen. Von SS., sowie (beim Schmelzen) von Alkalien wird das Mineral wenig angegriffen. Vollkommen zers. wird es nur beim Schmelzen mit saurem Fluorkalium u. (schwerer) bei dem mit saurem schwefelsauren Kalium.

Glühverlust	Ta_2O_5	Y_2O_3	CeO	CaO	Fe_2O_3
8,15	47,00	10,00	3,00	3,30	4,00
ZrO_2	S	Ti	Mg	Summe	D.
20,00	Sp.	Sp.	Sp.	95,45	4,162.

(Verh. Russ. mineral. Ges. [II] **35**. Protokolle 11—13. 1897; Z. Krystall. **31**. 505. Ref. Karnojitzky.) Hazard.

C. Riva, *Über einige Mineralien von Rosas (Sardinien).* Der mit Pyrit und Kupferkies vergesellschaftete Bleiglanz u. die Blende sind genetisch mit einer Diabasformation verknüpft. Letztere besteht hauptsächlich aus Andesin und Augit u. verliert ihre hypidiomorph-körnige Struktur nach den erzreichen Stellen hin ganz allmählich, Feldspat und Augit verschwinden, an ihre Stelle treten Calcit und hellgrüner Amphibol, welche die Erze wie eine Art Gangmasse umgeben. Als wichtigste Mineralien von Rosas sind zu nennen: Allophan, Linarit, Azurit, Malachit, Calamin, Cerussit, Cuprit, Brochantit. Letzteres Mineral ist für Sardinien neu. (Z. Krystall. **31**. 532—37. Pavia.) Hazard.

H. Vater, *Über den Einflufs der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonats. Teil VIII. (Über die Einwirkung von Alkalicarbonatlösungen auf Gips und Anhydrit.)* Die Ergebnisse dieser neuen Unterss. stellt Vf. in folgen-

den Sätzen zusammen: 1. Bei der Einw. von Alkalicarbonatlsgg. auf Gips und Anhydrit entsteht bei niedriger Temperatur ausschliefslich Kalkspat. — 2. Somit beruht die Angabe von C. Becquerel, dafs sich bei der Einw. von Alkalicarbonatlsgg. auf Gips bei gewöhnlicher Temperatur unter Umständen Aragonit bilde, auf Irrtum. — 3. Hiermit wird auch jene Folgerung von C. Becquerel hinfällig, wonach das häufige Zusammenvorkommen von Aragonit und Gips durch die Einw. des Calciumsulfates auf das sich ausscheidende Calciumcarbonat bedingt werde. — 4. Die von Gustav Rose aufgestellte Regel, wonach bei Temperaturen unter ca. 30° C. Kalkspat die stabile Modifikation von sich ausscheidendem Calciumcarbonat bildet, erscheint nunmehr als allgemeingültiger Satz. Die einzig gegenwärtig bekannte Ursache, welche unter Umständen bewirkt, dafs sich reines Calciumcarbonat als stabiler Aragonit ausscheidet, ist eine ca. 30° C. übersteigende Temperatur. — 5. Der von Gustav Rose und E. F. Geinitz als Pseudomorphose von Aragonit nach Gips beschriebene Schaumkalk entspricht in jeder Hinsicht den Angaben dieser Autoren. Zur Erklärung seiner B. genügt jedoch nach Ergebnis 1 die einfache Annahme einer Umwandlung des Gipses durch Alkalicarbonatlsgg. nicht, was auch der Vers. bestätigt. (Z. Krystall. **31.** 538—78. Tharandt.) Hazard.

E. von Fedorow, *Konstatierung der optischen Anomalien in Plagioklasen.* In isomorphen Krystallen auftretende Spannungen sind, wie C. Klein speziell am Granat nachgewiesen hat, eine der Ursachen der optischen Anomalien. Vf. wurde durch seine Studien zu dem Schlusse geführt, dafs überhaupt, wenn eine ununterbrochene Reihe isomorpher Schichten zur B. kommt, und dabei die Molekularvolume der isomorphen Krystalle nicht genau gleich grofs sind, Spannungen entstehen u. zugleich, als Folge derselben, auch optische Anomalien. Ist der Schlufs richtig, so müssen auch die Plagioklase optische Anomalien zeigen, wenn auch die in Betracht kommenden Molekularvolume nicht erheblich differieren und die Anomalien selbst wegen der allgemeinsten Lage des Fresnel'schen Ellipsoids bei triklinen Krystallen schwer zu konstatieren sind. Der Nachweis der optischen Anomalie wird vom Vf. an einem Plagioklaskrystall eines Gabbropräparates durch Entwerfen des genauen Diagramms von demselben geführt. (Z. Krystall. **31.** 579—82. Petrowsko-Rasumowskoje.) Hazard.

H. A. Miers, E. G. T. Hartley und **A. Dick**, *Mineralogische Notizen: Zinkblende, Bleiglanz, Eisenkies, Blei.* 1. *Zinkblende* mit metallischem Glanz. Die glänzenden Krystalle von tetraëdrischem Habitus stammen wahrscheinlich von Cornwall, haben D. 3,8 und die Zus. 1. Danach ist das Mineral eine eisenhaltige, genau mit der Formel $5ZnS \cdot FeS$ übereinstimmende Zinkblende. Wegen des ungewöhnlichen Glanzes entsteht die Frage, „ob nicht die Vereinigung der Moleküle ZnS u. FeS in diesen molekularen Verhältnissen die Ursache sei, dafs ein Mineral von besonderen Eigenschaften und nicht denjenigen einer isomorphen Mischung der beiden Sulfide entstanden sei." — 2. Zinkhaltiger *Bleiglanz.* Glänzende, auf Quarz mit wenig begleitendem Eisenglanz sitzende Bleiglanzwürfel haben nach Hartley's Analyse 2 einen Gehalt von 5% Zn, obwohl die gepulverten Krystalle keine Spur von Zinklende zeigen. Das von Bingham, Salt Lake, Utah, stammende Mineral entspricht der Formel $4PbS \cdot (Zn,Fe)S$. — 3. Ein *Pyrit*krystall, wahrscheinlich von Gilpin County, Colorado, ist eine Kombination des Würfels mit dem Pentagondodekaeder. Die Würfelecken sind rauh, indem die Ecken kleiner, paralleler Subindividuen über den Hauptkrystall hervorragen. Nach Miers liegt ein Beispiel eines Durchdringungszwillings zweier Krystalle von tetartoedrischem Habitus vor, wobei eine reine Würfelecke des einen Individuums durch die Tetraederfläche des anderen fortgewachsen ist. In diesem Falle sind die Krystalle analog den Natriumchloratzwillingen oder den vom Vf. beschriebenen Ullmanniten (Z. Krystall. **22.** 305). — Krystallformen

des *Bleies*. Wird ein Stück Gufsblei in verd. Salpeters. getaucht, so wird es in solcher Weise geätzt, dafs verschiedene seidenglänzende Felder auf der Oberfläche entstehen. Jedes Feld gehört einem einzigen Krystallindividuum an, und seine Oberfläche macht einen drusigen Eindruck, weil sie aus lauter vollkommen parallelen Kryställchen von entweder rechteckigem oder hexagonalem Umrifs besteht. Wegen ihrer Weichheit u. geringen Gröfse kann man die Kryställchen nicht isolieren, doch ermöglicht ihr Parallelismus die Anwendung des Theodolitgoniometers, mit dessen Hilfe die tesserale Symmetrie erwiesen wurde. Vf. glaubt, dafs auf die nämliche Weise auch bei anderen drusigen Flächen vorgegangen werden könnte, z. B. bei den Ätzflächen der Meteoriten und Goldklumpen. Dick giebt folgendes Verf. für die Darst. von Bleikrystallen an: Man giefse einen kleinen flachen Knopf von reinem Blei und lege denselben so in einen Eierbecher, dafs zwischen dessen Wand u. der unteren Metallfläche möglichst wenig Zwischenraum sei, dann lasse man eine 5 bis 10%ige Salpeters. 24—48 Stdn. einwirken. Nach dem Waschen mit W. wird man gewöhnlich u. Mk. die kleinen glänzenden Kryställchen zwischen den allgemeinen quadratischen und hexagonalen Feldern bemerken. Dieselben dürften durch elektrolytische Ausscheidung des Metalles entstehen, das von der Oberseite unter Berührung von Salpeters. und salpetersaurem Blei gel. und an der Unterfläche, wo es nur mit salpetrigsaurem Blei in Berührung ist, wieder abgesetzt wird. Es wird also ein Metall hier durch eine aus zwei Flüssigkeiten und einem Metall bestehende Stromquelle abgesetzt.

	Zn	Fe	Cu	Mn	S	Pb	Summe
1.	56,83	9,29	0,07	Sp.	33,42	—	99,61
2.	4,97	0,67	—	—	15,07	78,47	98,19.

(Z. Krystall. **31.** 583—89. Oxford.) Hazard.

E. G. T. Hartley, *Über die Zusammensetzung der natürlichen Arsenate und Phosphate*. 1. *Chalkophyllit*. Dieses Mineral wurde als wasserhaltiges Kupferarseniat beschrieben und erhielt von Church die Formel $8CuO \cdot Al_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot 24H_2O$ (oder $25H_2O$). Da die Wasserbestimmung nicht einwandfrei durchgeführt ist, war eine neue Analyse wünschenswert. Dabei wurde die Wasserbestimmung durch Erhitzen des gewöhnlichen Materials im Porzellanschiffchen im schwer schmelzbaren Rohr u. Auffangen des W. in einer mit Calciumchlorür gefüllten Röhre ausgeführt. Das mit W. übergehende Arsenoxyd wurde zwischen Schiff und Calciumchlorürrohr durch ein mit breiter leuchtender Flamme erhitztes Gemenge von Bleioxyd und -dioxyd aufgefangen. Die Analysen zeigten einen konstanten Verlust von 7%, der sich als seither den Beobachtern entgangene Schwefels. entpuppte. Die Analyse ergab:

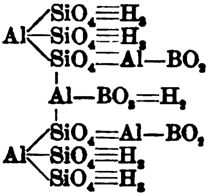
H_2O	CuO	Al_2O_3	As_2O_5	SO_3	Summe
28,26	45,93	4,74	14,46	7,04	100,43.

Aus diesen Zahlen läfst sich keine einfache Formel herleiten, so dafs weitere Analysen notwendig sind. (Z. Krystall. **31.** 589—91. Oxford.) Hazard.

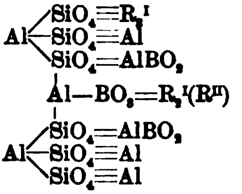
F. W. Clarke, *Die Konstitution des Turmalins*. Vf. leitete (Bulletin U. S. Geological Survey Nr. 125. 1895) die Turmaline von der S. $H_{14}Al_6B_2Si_6O_{31}$ ab, deren sämtliche H durch Basen ersetzbar wären. Penfield u. Foote legten (Am. J. Science, Silliman [4] **7.** 97) den Turmalinen die S. $H_{11}Al_3B_2Si_4O_{20}$, zu Grunde, von der 2H permanent an B gebunden seien, so dafs 9H durch Basen vertreten werden könnten. Ersetzt man in beiden Angaben das Al durch H, so lautet der Ausdruck bei Penfield u. Foote $H_{30}B_3Si_6O_{31,5}$, bei Clarke $H_{29}B_3Si_6O_{31}$, die Differenz ist also so gering, dafs sie mit Unsicherheiten der Analysen erklärt werden kann. Vf. verlangt von einer Konstitutionsformel, dafs ihr die fragliche Substanz mit allen ihren Variationen entspricht,

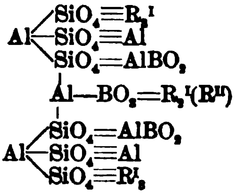
dafs die verschiedenen zusammentretenden isomorphen Salze einzeln herausgenommen und ihrer Komposition gemäfs formuliert werden können, und dafs schliefslich aus der Formel die Beziehungen zu verwandten Mineralien und Umwandlungsprodukten ersichtlich sind. Den Turmalinen nahe stehen entschieden die Glimmer, in welche jene gewöhnlich bei der Zers. übergehen. Diese Verwandtschaft wird strukturell in folgender Weise ersichtlich:

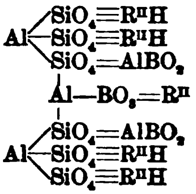
Muskovit

Turmalinsäure 

Die letztere Strukturformel kann folgendermafsen zusammengezogen werden: $Al_5(SiO_4)_6\cdot(BO_2)_2\cdot BO_2H_2\cdot H_{12}$. Legt man der Diskussion der Analysen diese Formel zu Grunde, so wird beispielsweise der schwarze Magnesiumturmalin von Pierrepont, N.-Y., zu folgendem Molekülgemisch: $13\,Al_5(SiO_4)_6(BO_2)_2\cdot BO_2Ca\cdot Mg_4H_4 + 7\cdot Al_5(SiO_4)_6(BO_2)_2\cdot BO_2Mg\cdot Mg_4H_4 + 2\,Al_5(SiO_4)_6(BO_2)_2\cdot BO_2Na_2\cdot Al_2Na_4H_2$. Als ähnliche Gemische führt Vf. sämtliche Turmaline auf bis auf den Magnesiumturmalin von Hamburgh, N.-J., der etwa auf $Al_5(SiO_4)_6(BO_2)_2\cdot BO_2R^I_2\cdot R^{II}_6$ hindeutet, welches Molekül, strukturell geschrieben, eher an den Granat erinnert. Die entwickelten Formeln des Turmalins scheinen sehr kompliziert zu sein, lassen sich aber alle auf folgende drei Strukturen zurückführen:

1. 

2. 

3. 

Diese Formeln umfassen nach Vf. alle Varietäten der Turmaline, machen die verschiedenen Substitutionen, sowie isomorphen Beimischungen verständlich u. zeigen die Wege an, welche die Zers. und Umwandlung einschlägt. Der Einwurf, dafs eins der Endprodd. kein Alkalimetall enthält, u. ein alkalifreier Turmalin nicht bekannt ist, ist kaum berechtigt, ein derartiges Endglied mufs vielmehr als existierend vorausgesetzt werden. (Am. J. Science, Silliman [4] 8. 111—21. Washington, Geological Survey.) Hazard.

C. Iwasaki, *Die Orthoklaskrystalle von Shinano in Japan.* Die Orthoklase treten mit Quarzen vergesellschaftet in Gängen auf, welche Quarzdiorit durchsetzen, sind in der Richtung der Klinoaxe verlängert, an einem Ende stets abgebrochen, bräunlich weifs, oft mit einem braunen erdigen Überzug versehen und meist nach dem Bavenogesetz verzwillingt, verdrillingt oder zu Vierlingen verwachsen. (Am. J. Science, Silliman [4] 8. 157—58. Kyoto.) Hazard.

H. Oehmichen, *Goldhaltige Kobaltgänge in Transvaal.* Der Kruis Riverkobaltgang ist ein Lagergang in einem von Diabasen überlagerten u. mit Diabaszwischenlagen ausgestatteten aplitischen Gestein. Als Erz tritt ausschliefslich Speiskobalt mit seinen Zersetzungsprodd. (Erythrin und Kobaltbeschlag) auf. Derselbe besitzt eine nicht unbeträchtliche Spaltbarkeit nach drei Richtungen u. ist aufserordentlich

schwer schmelzbar. Während sich Freigold nicht nachweisen liefs, ergaben Ansiedeproben 60 g Gold pro Tonne, die lediglich im Speiskobalt vorhanden sein können. Das untersuchte Material soll dem ärmsten zuzurechnen sein. — Der Laatsch Driftkobaltgang, 5 km westlich von dem eben beschriebenen, setzt im Diabas auf, besitzt senkrechtes Einfallen u. besteht aus goldhaltigem Quarz mit Nestern von Speiskobalt u. Kupferkies. Die Unters. ergab so wenig Freigold, dafs sicher 90% des bis 400 g pro Tonne ansteigenden Goldgehaltes im Speiskobalt zu suchen sind, und dafs der Kupferkies wahrscheinlich nur schwach silberführend, aber goldfrei ist. (Zeitschrift f. praktische Geologie **1899**. 271—74.) HAZARD.

U. Kreusler, *Über die Moorerde von Bad Pyrmont.* Vf. veröffentlicht die Ergebnisse seiner sehr eingehenden Analysen von Pyrmonter Moorerde, nicht verwittert und verwittert, unter Mitteilung des Analysenganges und tabellarischer Zusammenstellung der Resultate. (Z. anal. Ch. **38**. 411—29. August. [Juli]. Poppelsdorf.) WOY.

L. Milch, *Über Gesteine von der Battak-Hochfläche (Zentralsumatra).* Folgende junge Ergufsgesteine wurden vom Vf. mkr. untersucht und von W. HERZ analysiert: 1. *Liparit*, 2. *Dacit*, 3. *Quarztrachytandesit*, 4. *Trachytandesit*.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	71,25	14,21	0,85	0,43	2,72	0,89	6,74	3,11	0,48	100,68
2.	66,71	15,82	0,71	0,32	3,92	2,05	2,42	7,12	1,01	100,08
3.	69,44	15,21	1,74	0,56	1,99	0,93	4,53	5,11	0,77	100,28
4.	60,41	17,44	1,98	1,78	2,79	1,85	5,64	7,51	0,51	99,91.

(Z. Dtsch. geol. Ges. **51**. 62—74. Breslau.) HAZARD.

W. W. Miller jr., *Untersuchung eines Sandsteins von Augusta County, Virginia.* Das Material findet sich in einer Schicht von 40 und mehr Fufs Dicke in Form von eckigen Fragmenten von 2 bis 3 Zoll Durchmesser bis zu Staubfeinheit und scheint durch Frost diese Beschaffenheit erhalten zu haben. Dazwischen findet sich etwas Thon, der aber auch mit feinverteilter Kiesels. gemischt ist. Das Material hat besonders wertvolle Eigenschaften für die Befestigung von Fufswegen. Die Analyse ergab:

	Al_2O_3	Ti_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O
Thon . .	24,23	0,94	3,57	1,25	4,04	0,77
Stein . .	2,37	0	0,46	0	0	0,19

	W. bei 100°	W. beim Glühen	SiO_2 amorph frei	W. kryst. u. geb.
Thon . . .	0,49	4,83	0,53	63,68
Stein . . .	0	0,26	0	96,72.

(Amer. Chem. J. **22**. 216—17. Sept. [Mai]. Univ. Virginia.) POSNER.

W. M. Foote, *Über ein neues, am Tombigbeeflufs in Alabama gefundenes Meteoreisen.* Es werden sechs Stücke kurz beschrieben, welche in einer geraden, von Nord nach Süd verlaufenden Linie gefunden wurden und demnach ein u. demselben Fall angehören dürften. Das eine derselben hatte folgende Zus.:

Fe	Ni	Co	P	C	S	Summe
95,02	4,11	0,40	0,324	0,161	Spur	100,015.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **8**. 153—56. Philadelphia.) HAZARD.

Analytische Chemie.

E. Bohlig, *Zur Bestimmung der Alkalien in Brunnenwassern.* 500 ccm W. werden in einer gröſseren Porzellanschale über freier Gasflamme bis auf etwa 50 ccm eingedampft, 10 Tropfen oder so viel konz. Schwefels. zugegeben, daſs eine stark s. Rk. entsteht, ohne Kochen weiter bis zur völligen Trockne eingedampft, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Man spült mit etwa 150 ccm W. in ein 200 ccm haltendes Glasfläschchen über, giebt aufgeschlämmten kohlens. Baryt zu und leitet einen kräftigen Strom CO_2 ein so lange, als nach Schütteln mit aufgesetztem Finger noch Absorption zu spüren ist. Man filtriert, wäscht gut aus, dampft ohne zu kochen bei 130—140° ein und digeriert den Rückstand mit 50 ccm einer Mischung gleicher Tle. A. und W., wodurch nur die Alkalikarbonate aufgenommen werden. Man filtriert, titriert mit $^1/_{10}$ n. S. und erfährt so den Gesamtgehalt an Chloralkalien, das Natron dann als Differenz nach Bestimmung des Kalis als Platindoppelsalz. Behandelt man alkalifreie Sulfate von Ca und Mg in der angegebenen Weise, so verbleibt zuletzt eine Lsg., die durch den ersten Tropfen $^1/_{10}$ n. S. sofort stark sauer wird. (Z. anal. Ch. 38. 431—32. August. [19/6.].) Woy.

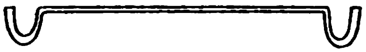


Fig. 39.

Fig. 40.

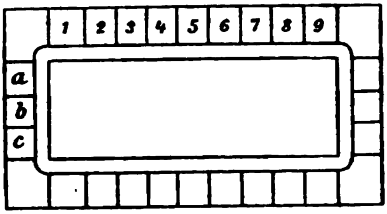


Fig. 41.

A. Hebebrand, *Ein neuer Objektträger zur mikroskopischen Untersuchung von Wasser, Nahrungs- und Futtermitteln.* Vf. bereitet nach seiner früheren Mitteilung (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 4. 306; C. 98. I. 138) mkr. zu untersuchende Substanzen dadurch vor, daſs er das fein gepulverte, wenn nötig entfettete Material in einem Spitzglase 5—15 Minuten mit einer Sodalsg. und Chlorgas behandelt. Um die gesamte Menge der aufgeschlossenen Substanz durchsuchen zu können, bringt Vf. den etwa 0,5 ccm betragenden Rückstand auf einen Objektträger u. bedeckt mit ebensolchem. Der neue Objektträger, Fig. 39 u. 40, dient dazu, das zwischen den Trägern auftretende W. in einer Rinne aufzunehmen. Die zweite Art, Fig. 41, ist massiv, mit Rinne u. breitem Rande, der in Felder geteilt ist. Man kann somit die Fläche des Objektträgers durch einen Markierapp. in Mikroquadrate einteilen, falls eine Zählung bestimmter Gewebsteile beabsichtigt wird. Die Objektträger, die sich auch bei der mkr. Unters. von W. bewährt haben, werden von Franz Hugershoff in Leipzig hergestellt. (Z. Unters. Nahr.-Genuſsm. 2. 694—96. September. Nahrungsmittel-Unters.-Amt für den Regierungsbezirk Cassel zu Marburg.) Woy.

F. A. Gooch und **C. A. Peters**, *Die Bestimmung des Tellurdioxyds in Gegenwart von Haloidsalzen.* Die Vff. weisen experimentell nach, daſs das Tellurdioxyd mit groſser Genauigkeit in Ggw. von Bromiden und Chloriden durch die Permanganatmethode bestimmt werden kann, unter der Voraussetzung, daſs die erste Oxydation in alkal. Lsg. und das schlieſsliche Titrieren des Oxalsäurerestes bei gewöhnlicher Temperatur und in Ggw. eines Mangansalzes ($MnCl_2$), sowie geringer Mengen freier Schwefels. vorgenommen wird. Jodide wirken störend ein, da das Jod leicht frei gemacht u. vermittels der Oxals. nicht wieder gebunden wird. Die Vff. verfuhren hier

folgendermaſsen: Die alkal. Lsg. des Tellurdioxyds wurde zu 100 ccm W. gebracht, welches 0,5 oder 1 g Jodkalium enthielt, alsdann wurde so viel Kaliumpermanganatlsg. hinzugefügt, bis die grüne Farbe des Manganats erschien (ungefähr 30 ccm der $^1/_{10}$N.-Lsg. auf jedes Gramm TeO_2). Hatte sich nach Zufügung weniger Kubikzentimeter verd. Schwefels. die Lsg. geklärt u. Jod abgeschieden, so wurde saures kohlensaures Kalium im Überschuſs hinzugebracht und bis zur Zerstörung der Farbe mit Arsenlsg titriert. Vorteilhaft ist es, wenn in der Lsg. vor dem Ansäuern reichlich Jodid oder in hinreichender Menge arsenige Säure vorhanden ist. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **8**. 122—26. Kent Chemical Laboratory of Yale University.) HAZARD.

Raffaele Cimmino, *Zur Steigerung der Empfindlichkeit der Salpetersäurereaktion mit Diphenylamin bei Wasseruntersuchungen.* 1 ccm des zu untersuchenden W. wird in einem Reagensglase mit 3—4 Tropfen einer Lsg. von Schwefelsäure und Diphenylamin in $5^0/_0$iger HCl versetzt, 2 ccm konz. Schwefels. zugegeben und tüchtig geschüttelt. Bei Anwesenheit von Salpeters., selbst in einer Verdünnung von 1 : 1 000 000, färbt sich die ganze Fl. diffus blau. (Z. anal. Ch. **38**. 429—31. August. [20/4.] Neapel.) WOY.

M. Austin, *Die Doppelphosphate von Ammonium mit Beryllium, Zink und Kadmium in der Analyse.* Die Verfasserin gelangt zu folgenden Resultaten: Es ist unmöglich, das Beryllium mit Genauigkeit als Pyrophosphat zu bestimmen, welch letzteres durch Glühen des Doppelammoniumphosphats — niedergeschlagen aus Berylliumlsgg. durch mikrokosmisches Salz oder durch Ammoniumphosphat mit Ammoniumchlorid — erhalten wurde. In Ggw. von 10 g Ammoniumchlorid, wenn die Fl. stundenlang stehen bleibt, oder von 20 g, wenn das Abfiltrieren sofort beim Abkühlen vorgenommen wird, kann dagegen das Zinkammoniumphosphat in genau der Zusammensetzung erhalten werden, daſs es beim Glühen zu Pyrophosphat wird. Diese Methode ist daher für die Bestimmung des Zinks zu empfehlen. Kadmium ist als Pyrophosphat bestimmbar, wenn man das durch mikrokosmisches Salz in nahezu neutraler Lsg., welche Ammoniumchlorid in dem Verhältnis von 10 g auf 100 ccm Fl. enthält, erzielte Präzipitat vor dem Filtrieren einige Stunden stehen läſst. Das Kadmium scheidet sich alsdann als schöne krystalline M. von Kadmiumammoniumphosphat idealer Konstitution aus der Lsg. aus. Zu beachten ist dabei, daſs die angegebene Menge keinen Überschuſs von Ammonium, keine freie S. u. keinen Überschuſs von Ammoniumsalz enthält. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **8**. 206—16. Kent Chemical Laboratory of Yale University.) HAZARD.

L. C. Jones, *Eine jodometrische Methode zur Bestimmung der Borsäure.* Vf. fand, daſs die durch die Einw. von Mannit auf Bors. entstehende S. unter ganz bestimmten Bedingungen aus einem Gemisch von Kaliumjodid und -jodat quantitativ eine Menge Jod abscheidet, die der in der Lsg. vorhandenen Menge Metaborsäure (BO·OH) äquivalent ist, wenn man annimmt, daſs diese letztere auf das Jodid-jodatgemisch genau wie eine einbasische Minerals. einwirkt ($5KJ + KJO_3 + 6BO \cdot OH = 3J_2 + 6BO \cdot OK + 3H_2O$). Angestellte Verss. führten zu folgender Vorschrift für die Benutzung des frei gemachten Jods als Maſs der vorhandenen Bors.: „Man löst das Borat in möglichst wenig Salzs. zu einem möglichst geringen Volum, schüttelt tüchtig durch, um etwa vorhandene Kohlens. zu entfernen, u. verd. so weit, daſs beim Zusatz des Jodidjodatgemisches auf je 25—30 ccm der Lsg. 1 Decigramm Borsäure (B_2O_3) vorhanden ist. Der gröſsere Teil der in der Lsg. befindlichen freien Salzs. wird mit Natriumhydroxyd unter Anwendung von Lackmuspapier fast neutralisiert doch muſs die Fl. deutlich saure Rk. behalten. Hierauf fügt man Kaliumjodid (3—5 ccm einer $40^0/_0$ig. Lsg.) und Kaliumjodat (5—10 ccm einer $5^0/_0$ig. Lsg.) hinzu, und zwar im Überschuſs, so daſs bei der Jodausscheidung die vorhandene Salzs. u.

die Bors. voll in Rk. treten können. Das durch die Salzs. freigemachte Jod wird durch eine starke Thiosulfatlsg. entfärbt u. sodann wird zu der Lsg. nach tüchtigem Durchschütteln wieder Jod bis zur schwachen Gelbfärbung hinzugesetzt. Man sättigt hierauf die Fl. mit Mannit — für 50 ccm sind ungefähr 10—15 g erforderlich — u. fügt einen gemessenen Überschufs einer Thiosulfatlsg. von bekanntem Gehalt (8 bis 10 ccm über die theoretisch erforderliche Menge) hinzu, um das durch das Mannit frei gemachte Jod sofort zu binden. Die Lsg. wird, wenn notwendig, nochmals mit Mannit gesättigt u. bleibt dann in der Kälte 40—60 Minuten stehen. Hierauf titriert man das überschüssige Thiosulfat mit Jod zurück. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **8.** 127—32; Z. anorg. Ch. **21.** 169—76.) HAZARD.

F. Röhmann und F. Steinitz, *Über eine Methode zur Bestimmung des Eisens in organischen Substanzen.* Zur Beseitigung der organischen Substanz dient das Verf. von NEUMANN (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN). Physiol. Abt. **1897.** 552; C. **98.** I. 219), Kochen mit konz. Schwefels. unter Zusatz von Ammonnitrat, bis eine hellgelbe klare Fl. verbleibt. Der erstarrte Krystallbrei wird unter Anwärmen mit wenig W. verd., in ein höchstens 150 ccm fassendes Kochfläschchen gebracht, mit konz. NH_3 alkal. gemacht oder gasförmiges NH_3 eingeleitet, etwas Salmiaklsg. und farbloses Schwefelammon zugegeben, bis zum Halse mit W. aufgefüllt, FeS gut absitzen gelassen, filtriert, das Eisen durch Schwefels. durch das Filter in das Fläschchen gelöst, das Filter in einer gröfseren Platinschale verascht und mit s. Kaliumsulfat aufgeschlossen, die durch Kochen von H_2S befreite Hauptlsg. in die Schale zugegeben, mit einem eisenfreien Zinkstäbchen reduziert und mit Chamäleon titriert.

Bei der Analyse von Kot fällt man das Eisen in der durch ausgeschiedenen Gips getrübten Fl., ohne die Trübung abfiltrieren zu wollen. Für Harn wird die Methode dahin abgeändert, dafs 300—400 ccm Harn in Jenaer Glas mit 25—30 ccm reiner rauchender Salpeters. über starker Flamme bis auf ein kleines Vol. eingedampft werden. Dann wird mit konz. Schwefels. und Ammonnitrat weiter erhitzt und wie oben verfahren.

Nach diesem Verf. wurden in einer Lsg. von Eisenammonalaun statt 8,54 mg: 8,59 mg Eisen gefunden. Vitelin-Höchst enthielt 0,00376 % Fe, Hundeleber 0,0835 % die Tagesmenge Harn eines 8 kg schweren Hundes 0,71 mg, der Hungerkot von 7 Tagen eines 16 kg schweren Hundes 42,7 mg Eisen. (Z. anal Ch. **38.** 433—35. August. [21/6.] Chem. Lab. des physiol. Instituts. Breslau.) WOY.

F. S. Havens und A. F. Way, *Die Trennung des Eisens von Chrom, Zirkon und Beryllium durch die Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf die Oxyde.* GOOCH und HAVENS wiesen (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **7.** 370; C. **99.** I. 1270) nach, dafs Eisenoxyd in einem starken Salzsäurestrom bei 450—500° als Chlorid vollständig verflüchtigt werden kann, und dafs Chlorzusatz den Prozefs schon bei 180—200° glatt verlaufen läfst. Auch wurde die Trennung von Eisen u. Aluminium in der Oxydform durch die geschilderte Rk. dargethan. Nun werden auch die Oxyde von Chrom, Zirkon u. Beryllium ebenso wie Aluminiumoxyd von trockner gasförmiger Salzs. nicht angegriffen u. können deshalb vollkommen vom Eisen getrennt werden. Es wurde eine gewogene Menge von einem der Oxyde mit einer solchen von Eisenoxyd gemischt, in einem Porzellanschiffchen in eine geräumige, im Verbrennungsofen liegende Glasröhre gebracht u. darüber ein trockener Strom Cl-haltiger Chlorwasserstoffs. — hervorgebracht durch Eintropfen von Schwefels. in ein Gemisch starker Salzs. mit Kochsalz u. wenig Mangandioxyd — geleitet, wobei die Temperatur auf 200—300° gehalten wurde. Die erforderliche Zeit schwankt, doch konnte in einer Stunde 0,1 g Eisen bei 200° vollständig verflüchtigt werden. Den Prozefs durch Hitze sehr zu beschleunigen, ist nicht empfehlenswert, weil alsdann, namentlich beim Be-

rylliumoxyd leicht mechanische Verluste entstehen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] 8. 217—18; Z. anorg. Ch. 21, 389—91.) HAZARD.

Paolo Antonio Lamanna, *Über die Diazoreaktion von Ehrlich.* Gewisse pathologische Urine, besonders von Typhuskranken, geben mit dem Reagens von EHRLICH (s. u.) eine karminrote Färbung, die sogen. Diazork. von EHRLICH. Über den diagnostischen Wert dieser Rk., die vielfach überprüft worden ist, sind die Urteile, wie Vf. ausführlich mitteilt, sehr verschieden (vgl. z. B. MICHAELIS, Dtsch. med. Wchschr. **1899**; ROYDESTWENSCKY, Wratsch **1898**). Verfasser ersetzt nun in dem EHRLICH'schen Reagens das destillierte W. durch absol. A. u. erreicht dadurch eine gröſsere Empfindlichkeit der Rk., da durch Umsetzung der HNO_2 mit dem destillierten W. leicht das Eintreten der Diazork. verhindert werden kann.

Zusammensetzung des Reagenzes: von EHRLICH		vom Verfasser	
I. Sulfanilsäure	5 g	I. Sulfanilsäure	0,5 g
Reine HCl	50 ccm	Reine HCl	5 ccm
Dest. H_2O	1000 „	Konz. Essigsäure	5 „
		Absoluter Alkohol	100 „
II. Natriumnitrit	0,5 g	II. Natriumnitrit	0,5 g
Dest. H_2O	100 ccm	Absoluter Alkohol	50 ccm
200 ccm der Lsg. I. mit 5 ccm der Lösung II. bilden das Reagens, das immer frisch bereitet werden muſs.		Das Gemisch der beiden Lösungen I. und II. hält sich längere Zeit.	

Man führt die Rk. folgendermaſsen aus: Zu 5 ccm des zu prüfenden Urins fügt man 1 ccm NH_3 und giebt dann tropfenweise das obige Reagensgemisch hinzu. Die Rk. tritt sofort auf; beim Ausbleiben der Rk. setzt man, um über die Natur des Urins nicht im Zweifel zu sein, noch ein paar Tropfen von $HNO_2 + HNO_3$ hinzu, weil unter Umständen durch Umsetzung des im Urin enthaltenen Harnstoffes das Eintreten der Diazork. verzögert werden kann. — Zum Schluſs betont Vf. noch einmal den groſsen Wert der so einfachen und doch zuverlässigen Diazork. in ihrer modifizierten Form für die Diagnose und Prognose besonders von Unterleibstyphus. (Boll. Chim. Farm. **38**. 569—78. Sept. [Mai.] Soriano.) ROTH.

Richard Přibram und Georg Gregor, *Beiträge zur Harnanalyse. I. Mitteilung Eine neue Methode zur Bestimmung der Alkalien.* Von den bisherigen Methoden giebt die von HEINTZ ungenaue Resultate, die Methoden von BUNGE und SALKOWSKI-MUNK zwar brauchbare Resultate, das Verf. ist aber sehr zeitraubend. Die Methode von LEHMANN ist sehr exakt, doch sollte bei ihr ohne Ammonsulfatzusatz, nur mit Schwefels. abgeraucht werden. Die von den Verff. ausgearbeitete Methode ist ebenso genau, wie die von LEHMANN, aber in kürzerer Zeit ausführbar.

50 ccm Harn werden in einem Becherglase von 200—300 ccm Inhalt mit 10—20 ccm 10%iger Bariumpermanganatlsg., je nach Färbung und Konzentration des Harns, und unter Zusatz von 10 ccm Schwefels. (1:10) unter Umrühren bis zum zum Sieden erhitzt. Verschwindet die Rötung schnell, so wird weiter Bariumpermanaganat ccm-weise zugegeben, bis die Farbe nach 10—15 Minuten langem Sieden nur langsam verschwindet. Ein Überschuſs wird durch Oxals. entfernt, die heiſse Lsg. mit Chlorbarium versetzt, ammoniakalisch gemacht, durch Ammonkarbonat gefällt. Nach dem Absetzen dekantiert man durch ein Filter, spült schlieſslich den Nd. aufs Filter, wäscht aus und dampft in Platinschale ab. Nach schwachem Glühen

bringt man die gesamten Alkalichloride zur Wägung. (Z. anal. Ch. 38. 401—11. August. Chem. Lab. der k. k. Univ. Czernowitz). Woy.

G. **Benz**, *Bestimmung der Trockensubstanz im Glycerin.* Glycerin verflüchtigt sich erst, wenn A. und W. bereits vollständig verdampft sind. Die Verflüchtigung des Glycerins ist kein eigentlicher Destillationsvorgang, sondern einer Sublimation zu vergleichen. Bei Bestimmung der Trockensubstanz in Glycerin und glycerinhaltigen Fll. mufs daher das Trockengefäfs so eingerichtet werden, dafs das unmittelbar nach vollständigem Verjagen des W. sublimierende Glycerin im Gefäfs zurückgehalten wird. Man erreicht diesen Zweck, wenn man einem weithalsigen Kochkölbchen (75 mm Höhe, 30 mm Halsweite) eine nicht dicht schliefsende Glaskappe aufsetzt, nachdem die glycerinhaltige Fl. auf dem Wasserbade bis zur Dickfl. eingedampft wurde. Durch diese Vorrichtung gelingt es, Glycerin im Trockenschranke bei 100° bis zur völligen Gewichtskonstanz zu trocknen, ja selbst noch bei 110° trat Gewichtskonstanz bei reinem Glycerin nach fünfstündigem Trocknen ein. (Z. anal. Ch. 38. 437—38. August. [27/6.] Heilbronn. Lab. des Vf's.) Woy.

C. **Hoitsema**, *Honiganalysen.* Vf. teilt 10 Analysen unzweifelhaft reiner 1898er Honigsorten mit. Die D. der Lsg. 1:2 lag in zwei Fällen unter 1,1. (Z. anal. Ch. 38. 439—41. August. Breda.) Woy.

Russwurm, *Quantitative Bestimmung von Chloralhydrat und Morphin bei Leichenuntersuchungen.* Gelegentlich eines Todesfalles, der vermutlich durch Einnehmen gröfserer Mengen Morphin und Chloralhydrat herbeigeführt war, konnte ersteres nur im Magen nachgewiesen werden, Morphin auch spurenweise in der Speiseröhre und Leber. Milz, Nieren und Urin waren frei von beiden Körpern, welche hiernach erst kurz vor dem Tode eingenommen sein dürften. Bei der Dest. des sauren Mageninhaltes ging Chloralhydrat nur sehr schwer mit Wasserdämpfen über, weshalb es notwendig wurde, aus alkal. Lsg. zu destillieren. Das vereinigte Chloralhydrat- und Chlorformdestillat wurde auf ein bestimmtes Vol. aufgefüllt, in einem Teile das Chlor durch Kochen mit alkoh. KOH am Rückflufskühler abgespalten und nach Neutralisation mit Silber titriert. Im Magen wurden 4,22 g Chloralhydrat gefunden.

Zur Bestimmung des Morphins schüttelte Vf. die ammoniakalische Lsg. mit w. Amylalkohol aus, diesen mit HCl, die mit NH_3 übersättigte salzs. Lsg. mit Chlf., verdampft das Chlf. in gewogenem Bechergläschen bis auf wenige Kubikcentimeter, setzt nach dem Erkalten 50 ccm PAe. zu, wodurch sich innerhalb 24 Stunden das Morphin in gut ausgebildeten, an den Wandungen haftenden Krystallen ausscheidet, von denen die Mutterlauge ohne Verlust an Krystallen abgegossen werden kann. Auf salzs. Morphin berechnet, wurden gefunden 0,542 g. Dafs die Ausfällung des Morphins aus Chlf. durch Zusatz von PAe. eine vollständige ist, zeigten zwei Kontrollverss., bei denen statt 0,1519 und 0,2158 g wasserfreien Morphins 0,1529 und 0,2172 g Krystalle erhalten wurden. Die etwas erhöhten Zahlen rührten vom PAe. her, der bei 90° 0,002 % nicht flüchtigen Rückstand hinterliefs. (Pharm. Centr.-H. 40. 543—44. 7/9. Hyg. chem. Lab. zu Dresden-Albertstadt.) Woy.

J. **Laborde** und L. **Moreau**, *Über die Bestimmung der Bernsteinsäure in gegorenen Flüssigkeiten.* Je nach dem Gehalt der Fl. an A. verdampft man 50—100 ccm derselben zur Trockne, und zwar auf einem Wasserbade in einer Porzellanschale mit glattem Boden, nachdem man die Fl. mit ungefähr 20 g weifsem, wenig grobkörnigem, mit Salzs. ausgewaschenem und geglühtem Sande gemischt hat. Nach dem Erkalten wird die hartgewordene M. in einen Kolben von ungefähr 250 ccm Inhalt übergeführt; das in der Schale noch anhängende löst man durch Sand und etwas Ä. ab und fügt in den Kolben 100 g Schrotkörner Nr. 4 und 30 ccm Ä. Durch die Agitation mit

Blei erlangt man eine vollständige Erschöpfung der M. nach dreimaligem Zusatz von Ä., indem man jedesmal den äth. Auszug durch ein glattes Filter filtriert. Den Ä. verjagt man durch Dest., löst den Rückstand in wenig sd. W. und fügt bei Ggw. von Phenolphtaleïn $^1/_{10}$ N.-Kalilauge hinzu. Sobald der Farbenumschlag erreicht ist, setzt man noch einen Überschuſs von Kali, entsprechend ungefähr der Hälfte des schon angewandten Volums, zu, dampft behufs Verseifung der Glycerinester die Mischung ein, löst den Rückstand in W. auf und bestimmt den Überschuſs des zugesetzten Alkalis durch $^1/_{10}$ N.-Schwefels. Daraus kann man den Gesamtgehalt der vorhandenen Bernsteins. berechnen. Bei diesem Vorgang vermeidet man die Fehlerquelle, die den anderen Verff. anhaftet, u. darin besteht, daſs beim Eindampfen der gegorenen Fl. Bernsteins. bei Ggw. von Glycerin in den entsprechenden Glycerinester übergeht und sich der acidimetrischen Bestimmung entzieht.

Die Methode giebt etwas zu hohe Werte (0,1—0,2°/$_{00}$) infolge der beim Eindampfen unvollständig vor sich gehenden Verjagung der flüchtigen Säuren. Diesen Fehler kann man dadurch beseitigen, daſs man die mit Kali gesättigte Fl. nach Zusatz von Weins. der Dest. unterwirft. Den weinsäurehaltigen Rückstand behandelt man, wie oben angegeben, indem man zu gleicher Zeit die etwa in den äth. Auszug mit übergegangene Weins. als Weinstein entfernt. In unvollständig vergorenen Fll. läſst sich nach obiger Methode nur dann der Gehalt an Bernsteins. bestimmen, wenn man den Zucker nach Eindampfen der Fl. bis zur sirupösen Konsistenz mit 10 bis 20 ccm A. (je nach dem Gehalt an Zucker) entfernt. Darauf bringt man in den Kolben 50 ccm Ä. in kleinen Anteilen und agitiert tüchtig mit Blei, worauf man in fast gleicher Weise wie oben verfährt. (Ann. Inst. Pasteur **13**. 657—64.) PROSK.

E. Ewers, *Alkaloidbestimmung in Cortex Granati.* (Nederl. Tijdschr. Pharm. **11**. 269—72. Sept. — C. **99**. I. 712.) MUHLERT.

Technische Chemie.

Friedrich Dörner, *Chemische Untersuchung eines antiken Wasserleitungskittes.* Die untersuchten Proben stammten von den Thonleitungen des Theaters von Ephesus und von einer Steinrohrleitung von Smyrna und zeigten fast gleiche Zus. Sie gehören wahrscheinlich dem 2. bis 3. Jahrhundert n. Chr. an, letztere möglicherweise einer früheren Zeit. Die Analyse ergab:

CaO	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	MgO	Na_2O	SiO_2	CO_2	H_2O	Organ. Subst.
52,6	0,27	0,7	0,5	1,7	40,33	0,98	2,8°/$_0$.

Die organische Substanz zerfällt in ätherl. u. ätherunl. Prodd. Erstere wurden durch A. in aschenfreie Krystalle vom F. 67° (E. 62,3°) u. einen aschenfreien braunen Sirup getrennt. Die krystallinische Substanz bestand aus einem Gemenge von 90 Tln. Stearins. und 10 Tln. Palmitins. Der Sirup addierte 23,54°/$_0$ Jod, stellt also ein Gemisch von gesättigten und ungesättigten Verbb. dar, welche nicht isoliert werden konnten. Auch er hatte saure Eigenschaften. Der in Ä. unl. Teil bestand anscheinend aus Huminsubstanz. Es liegt also aller Wahrscheinlichkeit nach der von VITRUVIUS und PLINIUS erwähnte Ölkitt aus „lebendem" Kalk und Olivenöl vor. (Monatshefte f. Chemie **20**. 265—71. März. [3/2.*] Graz. Chem. Lab. d. technischen Hochschule.) POSNER.

E. Blumer und **G. Kölle**, *Reaktionen von neueren künstlichen Farbstoffen auf der Faser.* Vff. geben eine tabellarische Übersicht über das Verhalten einer groſsen Reihe neuerer Farbstoffe auf der Faser gegen W., Schwefels., Salzs., Salpeters., NH_3, NaOH, $SnCl_2$ + HCl und A. (Forts. folgt.) (Färberzeitung **10**. 288—92. 15/9.) MUHLERT.

E. Suais, *Fortschritte in der Industrie der Farbstoffe im Jahre 1898.* (Forts. von S. 237.) IV. Anthracenderivate. V. Azofarbstoffe. VI. Farbstoffe von unbekannter Konstitution. (Mon. scient. [4] **13**. II. 635—48. September.)
MUHLERT.

Gustav Ulrich, *Über neue Walkfarbstoffe. Chrompatentschwarz NG* und *NB*, sowie *Chrompatentgrün N* werden auf Wolle mit Na_2SO_4 u. etwas Essigs. aufgefärbt und nachher mit $Na_2Cr_2O_7$ befestigt. Die Farbstoffe sind gut l., und ihre Färbungen zeigen eine schöne blaue Übersicht. Die verschiedenen Salze haben verschiedene Farben. Bläst man die Farbstoffe auf gewöhnliches Quellwasser, so lösen sie sich teils rotviolett, teils blaugrün, gerade wie sich Gemische von Farbstoffen verhalten. Daſs dieselben aber einheitlich sind, erkennt man leicht, wenn man den Vers. mit destilliertem W. wiederholt. (Färberzeitung **10**. 289. 15/9.) MUHLERT.

Bibliographie.

Aimé, G., De l'influence de la pression sur les Actions chimiques. Avec une introduction par P. DUHEM. Paris 1899. 8. 32 pg. Mark 2.

Arendt, R., Grundzüge der Chemie u. Mineralogie. Methodisch bearbeitet. 7., verbesserte und vermehrte Auflage. Hamburg 1899. 8. Mit 1 kolorierten Tafel und 272 Holzschnitten. Mark 3.

Biltz, H., Quantitative Analyse unorganischer Substanzen. Leipzig 1899. gr. 8. Leinenband. Mark 2.

Cauro, J., La liquéfaction des Gaz. Méthodes nouvelles; applications. Paris 1899. gr. in-8. 83 pg. av. 40 figures. Mark 2,50.

Cazalis, F., Traité pratique de l'art de faire le Vin. 2. édition. Montpellier 1899. 8. 414 pg. av. 68 figures. Mark 5,50.

Eder, J. M., u. **Valenta, E.**, Das Spektrum des Chlors. Wien (Denkschr. Akad.) 1899. gr. 4. 11 SS. mit 3 Tafeln und 3 Holzschnitten. Mark 3.

Floret, C., Procédés modernes de Vinification. 2. édition. (2 parties.) Partie I: Vins rouges. Montpellier 1899. 8. 525 pg. av. 138 figures. Mark 5,50.

Glahn, C. J., Chemisch-technische Fabrikationsverfahren aus der Praxis. Leipzig 1899. 8. 32 SS. Mark 25.

Harz, K. E., Lehrbuch der organischen Chemie. Erlangen 1899. gr. 8. VIII und 103 SS. mit 7 Holzschnitten. Mark 1,20.

Jacobsen, E., Chemisch-technisches Repertorium. Übersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie, mit Hinweis auf Maschinen, Apparate u. Litteratur. Jahrgang 38: 1899. Halbjahr I. 1. Hälfte. Berlin 1899. gr. 8. SS. 1—136 mit Abbildungen. Mark 3,40.

Lavoisier. — GRIMAUX, E., Lavoisier (1743—1794), d'après sa correspondances ses manuscrits, ses papiers de famille et d'autres documents inédits. 3. édition. Paris 1899. 8. IX et 404 pg. av. 10 gravures.

Meunier, St., La Géologie expérimentale. Paris 1899. gr. in-8. av. gravures. toile. Mark 5,20.

Moureu, C., Détermination des Poids moléculaires (constantes physiques utilisées). Paris 1899. 8. 156 pg. av. figures. Mark 4,30.

Oppenheimer, C., Chemische Technik für Ärzte. Berlin 1899. 8. VII u. 73 SS. Leinenband. Mark 2.

Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften. Herausgegeben von A. J. v. OETTINGEN. Nr. 104: **Guldberg, C. M.**, u. **Waage, P.**, Untersuchungen über die chemischen Affinitäten (1864—79), übersetzt von R. ABEGG. 182 SS. mit 18 Tafeln. Mark 3.

Prunier, L., Les Médicaments chimiques. Tome II: Composés organiques. Paris 1899. gr. in-8. 820 pg. av. 41 figures. pour les souscripteurs Mark 8,40. pour les non-souscripteurs Mark 12,50.
L'ouvrage complet, 2 volumes, 1896—99. 646 et 820 pg. av. 178 figures. M. 25.

Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 2. Auflage der „Tabellen der Kohlenstoffverbindungen nach deren empirischer Zusammensetzung geordnet“. (35 Lieferungen.) Hamburg 1899. gr. 8. — Liefg. 1—14: SS. 1—912. Jede Liefg. Mark 1,80.

Roscoe, H. E., und **Schorlemmer, C.**, Ausführliches Lehrbuch der Chemie. Fortgesetzt von **J. W. Brühl.** (In 8 Bänden.) Band VII: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie. Teil 5: Chemie der sechsgliederigen heterocyklischen Systeme. Bearbeitet in Gemeinschaft von **E. Hjelt** und **O. Aschan**, Braunschweig 1899. gr. 8. XXVII u. 1320 SS. Mark 28.
Band I—VI (Band I u. II in 3. Auflage). 1882—98. Mark 136.

Roussel, J., Traité pratique d'analyse chimique et micrographique des Vins. Paris 1899. 8. 174 pg. av. 1 tableau. Mark 3.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. Ahrens. Band IV. Heft 5: **Milde, E.**, Über Aluminium u. seine Verwendung. Stuttgart 1899. gr. 8. SS. 201—232 mit 7 Abbildungen. Mark 1,20.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. Ahrens. Band IV. Heft 6: **Ahrens, F. B.**, Das Acetylen in der Technik. Stuttgart 1899. gr. 8. SS. 233—84 mit 25 Abbildungen. Mark 1,20.

Schaum, K., Die Arten der Isomerie. Marburg 1899. gr. 8. 56 SS. Mark 2.

Schelenz, H., Pharmakognostische Karte für die Arzneibücher Europas und der Vereinigten Staaten von Nordamerika, 1 : 45000000. Wien 1899. fol. M. 2,5.

Tilden, W. A., Short History of Progress of scientific Chemistry in our own times. London 1899. 8. 286 pg. cloth. Mark 5,20.

Treadwell, F. P., Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. (2 Bände.) Band I: Qualitative Analyse. Wien 1899. gr. 8. IX und 426 SS. mit 1 Spektraltafel und 14 Abbildungen. Mark 8.

Toula, F., Über den neuesten Stand der Goldfrage. Wien 1899. kl. 8. 60 SS. mit 11 Abbildungen und 5 Tafeln. Mark 1,50.

Weiss, E., Über das Wesen der Wein-Reinhefe. Ihre vorteilhafte Verwendung in der Praxis, sowie Ratschläge zur Herstellung guter gesunder Weine, Moste, Obst-, Rosinen- und Beerenweine etc. Stuttgart 1899. 8. 54 SS. Mark 1,20.

Wiechert, E., Grundlagen der Elektrodynamik. (Festschrift zur Feier der Enthüllung des Gauss-Weber-Denkmals zu Göttingen.) Göttingen 1899. 8. 112 SS. Mark 5.

Zacharias, J., Galvanische Elemente der Neuzeit in Herstellung, Einrichtung und Leistung, nach praktischen Erfahrungen dargestellt. Halle 1899. gr. 8 mit 7 Tabellen und 62 Abbildungen. Mark 6.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Desinfektion. **Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)**, Berlin, *Verf. zur Desinfektion mittels Formaldehyds.* Die zur Erhitzung des polymeren Formaldehyds dienenden Feuergase sollen nicht — wie bei dem Erhitzen von Paraformaldehyd in einer Schale, auf einem Drahtnetz oder dergl. — unbehindert entweichen, sondern sie werden derartig geleitet, dafs sie sich mit den entw. Formaldehyddämpfen mischen müssen, um hierdurch nicht nur die Formaldehyddämpfe rasch im ganzen Raum zu verteilen, sondern auch den an sich trockenen Formaldehyddämpfen die nötige Menge Wasser zuzuführen, um deren Rückpolymerisierung zu Paraformaldehyd zu verhindern und eine energische Desinfektionswirkung der Formaldehyddämpfe zu ermöglichen. Es gelangen bei Ausführung dieses Prinzips nur solche Feuergase zur Verwendung, welche den trockenen Formaldehyddämpfen genügende Mengen Wasser zuzuführen vermögen, also Feuergase, welche z. B. durch Verbrennung von Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen erzeugt worden sind. Ungeeignet sind solche Feuergase, welche bei der Verbrennung wasserstoffarmer Kohle entstehen. Eine fernere Be-

dingung für die Ausführung dieses Verfahrens ist die, dafs die Temperatur der Feuergase, bevor sie mit den Formaldehyddämpfen gemischt werden, unter die Entzündungstemperatur der Formaldehyddämpfe gebracht wird. Der polymere Formaldehyd kann für bestimmte Zwecke mit anderen desinfizierenden oder auch wohlriechenden Stoffen gemischt werden. (Patentbl. **20.** 655. DRP. 104236. 13/11. 96.)

Josephine Marie Luise Messerli, geb. Imbert, Brüssel, *Verfahren und Vorrichtung zur Verdampfung wohlriechender oder desinfizierender Stoffe.* Um ein beliebig gestaltetes, an seiner oberen Mündung durch Wachs zu verschliefsendes Gefäfs aus glasiertem Holz, Thon, Gips, Cement, Glas oder Blei wird ein zweiter Behälter aus einem brennbaren Teige oder aus Papier, Wachs bestehend, angeordnet.

Wählt man für das innere Gefäfs eine plastische Substanz, so mischt man sie vor der Verarbeitung mit einer wohlriechenden oder desinfizierenden Masse, z. B. mit Campher, Menthol, Phenol, Sublimat, während man das aus Blei bestehende Gefäfs mit ätzenden Flüssigkeiten oder mit Äther beschicken kann.

Zündet man die brennbare Hülse an, so schmilzt durch die entstehende Hitze zuerst das den Campher, bezw. die anderen Substanzen vor dem vorzeitigen Verdampfen schützende Wachs, u. es werden der umgebenden Luft wohlriechende oder desinfizierende Dämpfe mitgeteilt.

Durch ein dem oberen Teile des Mantelgefäfses aufzusetzendes Rohr können die erzeugten Gase, bezw. Dämpfe einem allseitig geschlossenen Zimmer, etwa durch das Schlüsselloch, zugeführt werden. (Patentbl. **20.** 681. DRP. 104371. 18/12. 98.)

Kade's Oranienapotheke, F. Lutze, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Präparates aus Carbolsäure und entwässertem Borax.* Anstatt mit der in der Patentschrift 101393 erwähnten dehydratisierten Borsäure kann man die Carbolsäure auch mit entwässertem Borax vermischen. Das Präparat verhält sich ebenso wie dasjenige des Hauptpatentes. (Patentbl. **20.** 698. DRP. 104571. 28/10. 97. — Zus.-Pat. zu 101393. 14/9. 97.; C. **99.** I. 768.)

Wasser- und Abwässerreinigung. **Carl Lehmann,** Zürich, *Abfallgrubenanlage zur Aufnahme und Zersetzung der Abgänge aus Spülaborten.* (Patentbl. **20.** 709. DRP. 103823. 26/2. 98.)

Olaf Terp, Odense, Dänemark, *Brunnenfilter aus zusammengeflochtenen oder gesponnenen Drähten.* Das Brunnenfilter besteht aus zusammengeflochtenen Drähten, welche um einen durchlochten oder um einen später zu entfernenden vollen Cylinder gewickelt worden. Das korbähnliche Drahtgeflecht wird durch Längsstreifen, einen Boden und ein Anschlufsstück für das Brunnenrohr zusammengehalten. (Patentbl. **20.** 704. DRP. 103832. 19/8. 98.)

Gesundheitspflege. **Chr. Brunnengräber,** Rostock, *Arzneimittelträger.* Der Arzneimittelträger besteht aus einer starren, an einem Ende geschlossenen Röhre aus leicht schmelzendem Stoff, dem die Arznei zugesetzt ist, und einem in das offene Ende der Röhre eingeführten Stab mit Handgriff und Anschlagscheibe. Nachdem der Heilmittelträger in den Körper eingeschoben worden ist, kann der Stab herausgezogen werden, ohne Verletzungen zu erzeugen. (Patentbl. **20.** 576. DRP. 103562. 25/11. 97.)

Elektrochemie. **Charles Alker** und **Paul Mennessier,** Brüssel, *Elektrischer Sammler.* Die abwechselnd über einander gefalteten, gelochten Blechstreifen sind mit halbkugelförmigen oder ähnlich geformten, nach oben offenen Vertiefungen versehen. Letztere sind mit wirksamer Masse gefüllt. Die unteren Seiten der Vertiefung liegen auf ebenen Stellen des darunter befindlichen Blechstreifens auf, wodurch ein Herausdrücken der Masse infolge des Druckes der oberen Streifenlagen verhindert und der Zutritt des Elektrolyten zu Masse gesichert ist. (Patentbl. **20.** 556. DRP. 103369. 29/7. 97.)

Wilhelm Decker und **Georg v. Struve,** Mittweida i. S., *Vorrichtung zum gleichzeitigen Füllen und Entleeren neben einander liegender Batteriebehälter.* (Patentbl. **20.** 557. DRP. 103438. 3/9. 97.)

The Crowdus Accumulator Syndicate Limited, London, *Sammlerelektrode.* Der Masseträger besteht aus einer Bleiplatte mit Aussparungen. Die stehengebliebenen Stege sind abwechselnd nach der einen, bezw. anderen Seite ausgebogen, um die dazwischen liegende wirksame Masse zu halten. (Patentbl. **20**. 593. DRP. 103582. 27/1. 98.)

Richard O. Heinrich, Berlin, *Scheidewand zwischen Elektrode und Elektrolyt bei Normalelementen.* Die für Normalelemente in H-Form bestimmte Scheidewand besteht aus einer mit senkrechten Durchbohrungen versehenen Kolbenscheibe. Letztere weist eine herumlaufende, tiefe Nut auf, welche mit Asbest gefüllt ist. Die Scheibe ist mit einer rohrförmigen Kolbenstange versehen, durch deren Höhlung beim Einschieben der Scheibe in das Gefäfs die Luft entweicht. Das obere Ende der Stange reicht in die das Gefäfs abschliefsende Vergufsmasse hinein, wodurch die Scheidewand sicher festgelegt ist. (Patentbl. **20**. 631. DRP. 103985. 25/8. 98.)

Gustav Rotschky, Suhl i. Th., *Befestigung für Polklemmen u. dgl. an Kohlen für physikalische und technische Zwecke.* (Patentbl. **20**. 651. DRP. 103986. 4/12. 98.)

Max Schneevogl, Berlin, *Säure- und gasdichte Anschlufsvorrichtung für die Leitungsdrähte bei Primär- und Sekundärelementen.* (Patentbl. **20**. 678. DRP. 104104. 24/4. 98.)

„Columbus", Elektrizitätsgesellschaft, G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh., *Verschlufs für galvanische Elemente.* In einiger Entfernung über dem Elektrolyten ist ein mit Öl getränkter Pfropfen aus Filz oder ähnlichem porösen Stoff eingesetzt, welcher für die Fl. bei gewöhnlichem Druck undurchdringlich ist, den Gasen dagegen den Durchgang gestattet. Über dem Filzpfropfen ist noch ein Pechverschlufs, dem eine dünne Korkscheibe als Unterlage dient, und durch welchen ein Röhrchen geht, angebracht. (Patentbl. **20**. 632. DRP. 104173. 18/11. 98.)

Chemisch-elektrische Fabrik „Prometheus", G. m. b. H., Frankfurt a. M.-Bockenheim, *Elektrische Widerstände.* Statt der im Hauptpatent genannten Isoliermaterialien werden auf Metallflächen festgebrannte Kopallacke, welche bei den Temperaturen, bei denen die Glanzedelmetalle und Lüsterfarben ausscheiden, noch nicht verkohlen, als Isoliermaterial zur Aufnahme der Edelmetallschichten verwendet. (Patentbl. **20**. 632. DRP. 104217. 1/5. 98. — Zus.-Pat. zu 85262. 24/2. 95.; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 242.)

C. Bennert, Godesberg b. Bonn, *Herstellung von Stromsammlerelektroden.* Die wirksame Masse wird aus Bleioxyden hergestellt, die aus auf elektrolytischem Wege gewonnenem Bleiweifs oder Bleihydroxyd in gewöhnlicher Weise erhalten sind. Infolge der aufserordentlichen Feinheit dieser Bleioxyde wird das Gewicht der Elektroden verringert und die Kapazität derselben erhöht. (Patentbl. **20**. 632. DRP. 104231. 10/8. 97.)

Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke, Aktien-Gesellschaft vormals W. A. Böse & Co., Berlin, *Sammlerelektrode.* Der die wirksame Masse aufnehmende Masseträger ist gebildet aus einer grofsen Anzahl flacher Gebilde, welche das Dreieck als Grundform haben. Die Spitzen der Dreiecke einer Reihe zeigen nach der Mitte der Grundlinie der Dreiecke der neben jener liegenden Dreiecksreihen. Die Spitzen der Dreiecke können abgestumpft sein. Durch diese Anordnung wird ein in schräger Richtung durchbrochenes Gitter von grofser Oberfläche erhalten, bei welchem nach Einstreichen der wirksamen Masse sowohl die Gitter, als auch die Massestege von der einen Seite nach der anderen hindurchgehen. Zur Herstellung des Masseträgers wird eine Gufsform benutzt, deren beide Grundplatten wechselweise mit den genannten Gebilden entsprechenden Ansätzen versehen sind und nach Zwischenfügen von Rahmen in einander greifen. (Patentbl. **20**. 679. DRP. 104243. 16/2. 98.)

Karl Kellner, Wien, *Spitzen- oder Kantenelektroden.* Die Platinbleche oder Folien der in dem Patent 99880 gekennzeichneten Kantenelektroden werden durch Drähte ersetzt, die (eventuell in Form eines Gewebes) eine undurchlässige Wand oder Platte aus nicht leitendem Stoff umgeben, so dafs die eine Seite der Wand, bezw. Platte zur Aufnahme, die andere zur Abgabe des elektrischen Stromes dient. Derartige Elektroden wirken nicht nur wie eine volle Platinplatte, so dafs also durch ihre Anwendung eine grofse Menge dieses teueren Metalles erspart wird, sondern sie ermöglichen auch die Erzielung eines neuen technischen Effektes dadurch, dafs

die Oberflächen der Drähte mit einer außerordentlich großen Stromdichte arbeiten (mit der 10- bis 15fachen Stromdichte einer Platte) und infolge dessen die Ausführung von Prozessen ermöglichen, die mit keiner der bekannten Elektroden durchgeführt werden können. (Patentbl. **20**. 707. DRP. 104442. 25/4. 96. — Zus.-Pat. zu 99880. 10/5. 94.; vgl. C. **99**. I. 316.)

Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Frittröhre mit Chromfüllung*. Die Frittröhre ist zwecks regelmäßigerer Wirkung mit Chrom gefüllt. (Patentbl. **20**. 695. DRP. 104521. 7/9. 98.)

John Landin, Stockholm, *Verfahren zur Darstellung eines für die Carbiderzeugung geeigneten Ausgangsmaterials*. Die mit einem Plastizität gebenden kohlenwasserstoffhaltigen Material (z. Teer) mit oder ohne Zusätze, welche die Schmelzbarkeit und das Leitungsvermögen erhöhen, vermischten Rohmaterialien werden, eventuell nach einer formgebenden Pressung, bis zur Bildung einer gleichmäßig gesinterten Masse (auf etwa 300—500°) erhitzt. Man erreicht unter Anwendung so dargestellten Ausgangsmaterials bessere Ausnutzung des elektrischen Stromes und größere Ausbeute an Carbid. (Patentbl. **20**. 694. DRP. 104568. 17/12. 97.)

Henry Tindal, Amsterdam, *Apparat zur Ozonerzeugung*. Der Apparat zur Ozonerzeugung mittels dunkler elektrischer Entladungen ist dadurch gekennzeichnet, daß der eine als halbcylinderige Rinne ausgebildete Entladerpol in Verbindung mit einer Glasscheibe den Führungskanal für das zu ozonisierende Gas bildet. Die Glasscheibe ist zugleich der Träger für die den zweiten Entladerpol bildenden halbkreisförmigen, konzentrisch zu der Rinne angebrachten Metallscheiben. (Patentbl. **20**. 570. DRP. 103659. 7/6. 98.)

Metalloide. **Carl Claus**, London, **Wladimir von Barbnoff** u. **Eugène Hildt**, Paris, *Verf. zur Gewinnung von schwefliger S. oder freiem Schwefel aus Calciumsulfat oder aus Gemischen von Alkalisulfat mit Calciumsulfat*. Das Calciumsulfat wird durch Glühen mit Kohle zu Calciumsulfid reduziert und dieses in Gegenwart von Wasser unter Benutzung der eben gebildeten Kohlens. zerlegt, so daß neben kohlensaurem Kalk Schwefelwasserstoff entsteht. Dieser Schwefelwasserstoff wird nun in ebenfalls an und für sich bekannter Weise über in Rotglut befindliches wasserfreies Calciumsulfat geleitet, wodurch letzteres zu Calciumsulfid unter B. von schwefliger S. reduziert wird. Wird hierbei der Schwefelwasserstoff im Überschusse angewendet, so entsteht statt schwefliger S. freier Schwefel. Das gewonnene Calciumsulfid wird hierauf ebenfalls mit Kohlens. zerlegt, die ja bei oben genannter Reduktion von Calciumsulfat zu Calciumsulfid mittels Kohle, wie aus der Gleichung

$$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$$

hervorgeht, in doppelt so großer Menge gewonnen wird, als zur Zerlegung jener Menge Calciumsulfid erforderlich ist. Geht man von einem Gemisch von Calciumsulfat mit einem Alkalisulfat aus, so erhält man statt kohlensauren Kalks ein Gemisch von Calcium- und Alkalicarbonat, welche sich leicht voneinander trennen lassen. (Patentbl. **20**. 643. DRP. 104188. 5/3. 98.)

Jean Vilhelm Skoglund, in Bayonne, New Jersey, V. St. A., *Verfahren zur direkten Darstellung reiner Salpetersäure*. Das Verfahren besteht darin, daß man die aus dem Entwickelungsapp. kommende Salpetersäuredämpfe direkt durch einen mit säurebeständiger M. ausgefüllten Turm oder ein ebenso eingerichtetes Gefäß hindurch leitet, die Säure kondensiert und das Kondensat in dünner Schicht über die säurebeständige Masse im Gegenstrom zu den emporsteigenden Dämpfen herabrieseln läßt; hierbei wird die Hitze im Turm, bezw. Gefäß auf einer zum Verflüchtigen der unreinen Beimengungen genügend hohen Temperatur erhalten, infolge dessen die S. völlig rein am Boden des Turmes bezw. Gefäßes abläuft und die nicht kondensierten Dämpfe und unreinen Beimengungen in Gasform abziehen. Man kann auch die aus dem genannten Turm austretenden Dämpfe zunächst noch durch einen zweiten Turm leiten, welcher auf einer etwas niedrigeren Temperatur als der erste gehalten ist; aus dem ersten Turm fließt dann eine schwächere S. u. aus dem zweiten eine konzentriertere S. ab. Das Verfahren ist ähnlich dem von Plisson und Devers (vergl. Guttmann, Explosivstoffe 1895, S. 127 u. dem der Patentschrift 59099. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. R. 223.) (Patentbl. **20**. 707. DRP. 104357. 6/10. 97.)

Schluß der Redaktion: den 2. Okt. 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 17. 25. Oktober.

Organische Chemie.

D. Trasciatti, *Über ein neues Amylamin.* Ausgehend vom Salz von GUTHRIE, $(CH_3)_2C(CN)\cdot C(CH_3)NOH$ (siehe WALLACH, LIEBIG's Ann. **248**. 162), wollte Vf. zum Trimethyltrimethylenglykol, $(CH_3)_2C\cdot CH_2OH\cdot C(CH_3)HOH$, und zur α,β,β-Trimethylglutars., einem Oxydationsprod. der Camphers., gelangen. Bei der Reduktion des Ausgangsprod. erhielt Vf. jedoch ein *Amylamin*, $(CH_3)_2CH\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$, dessen Konstitution durch seine Oxydation zum Methylisopropylcarbinol u. Methylisopropylketon erwiesen wurde.

Experimenteller Teil. Eine Lsg. von 50 g Salz von GUTHRIE in 1460 g sd. absolutem A. wurde allmählich mit 146 g Natrium versetzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 40%ig. H_2SO_4 aufgenommen, nach dem Filtrieren und Abdestillieren des A. eingedampft, die durch Alkali abgeschiedene freie Base ausgeäthert und über das Oxalat, resp. Chlorhydrat gereinigt. *Amylamin*, $C_5H_{13}N$, farblose Fl. von sehr unangenehmem, basischem Geruch, Kp. 84—87°. Chlorhydrat, $C_5H_{13}N\cdot HCl$, feine, seidenglänzende, zerfließliche Nadeln. Neutrales Oxalat, $(C_5H_{13}N)_2C_2H_2O_4$, weiße, krystallinische M., ll. in W., zers. sich bei 220°, ohne zu schmelzen. (Saures Oxalat, $C_5H_{13}N\cdot C_2H_2O_4$, glänzende Nadeln [?].) Mittels $NaNO_2$ ließ sich das Amylamin in Form seines Oxalates zum *Methylisopropylcarbinol*, $(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, Öl, Kp. 110—114° (siehe WYSCHNEGRADSKY, LIEBIG's Ann. **190**. 338), und dieser durch Chroms. + H_2SO_4 in das *Methylisopropylketon*, $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$, überführen, das durch sein *Oxim*, Kp. 157—158° (s. WALLACH [l. c.]) und SIWOLOBOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 795) und durch sein bisher unbekanntes *Semicarbazon*, $(CH_3)_2CH\cdot C:(NNHCONH_2)\cdot CH_3$, weiße, fettig glänzende Blättchen, F. 110°, zl. in W., ll. in A. und Ä., identifiziert wurde. Letzteres wurde zum Vergleich auch direkt aus käuflich bezogenem Methylisopropylketon dargestellt. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 92 bis 101. 22/9. [26/7.] Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst. Rom.) ROTH.

Berthelot, *Untersuchungen über das Trimethylen.* Während die chemischen Rkk. des *Trimethylens* und des *Propylens* sehr ähnlich sind, unterscheiden sich die beiden Gase sehr wesentlich durch ihre verschiedenen Bildungswärmen. Propylen: —9,4 Cal., Trimethylen: —17,1 Cal. Mit Br entwickelt Propylen: + 29,1 Cal., Trimethylen: + 38,5 Cal., mit $^1/_2H_2SO_4$ entw. Propylen: + 16,7 Cal. u. Trimethylen: + 25,5 Cal. Vf. betrachtet diese beiden Gase daher als Vertreter einer neuen Isomerieart, welche er als *dynamische Isomerie* bezeichnen möchte.

Vf. berichtet über eingehende Verss., welche er über die Reinheit des Trimethylens, über die Einw. von Br auf Trimethylen u. Propylen, über die Einw. von Chlorzink auf n.-Propylalkohol und Trimethylen etc. gemacht hat. Es ergiebt sich, daß die Einw. von flüssigem Br in Ggw. von W. dazu dienen kann, eine beträchtliche Menge von Propylen in Trimethylen zu erkennen, daß aber diese Rk. nicht, wie man angenommen hat, benutzt werden kann, die beiden Gase zu trennen. Denn nur die Schnelligkeit ist verschieden: Propylen wird sehr schnell, Trimethylen erst nach einiger Zeit und ganz allmählich von Br absorbiert.

Bei der Einw. von erhitztem Chlorzink auf *n.-Propylalkohol*, entstehen Gase, flüssige KW-stoffe u. W. Die Gase bestehen aus trimethylenfreiem Propylen, welches mit anderen Gasen manchmal gemischt ist. — Läfst man konz. H_2SO_4 auf n.-Propylalkohol einwirken, so entsteht, ebenso wie bei der gleichen Rk. mit *Isopropylalkohol*, trimethylenfreies Propylen. Es kommt dieses daher, dafs das Trimethylen beim Erhitzen mit Chlorzink in Propylen verwandelt wird. — Bei der Einw. von Zn auf die beiden Bromide der Gase verhalten sich diese verschieden. *Trimethylenbromid* giebt bei 60—70° mit Zn in Ggw. von A. erhitzt Trimethylen. *Propylenbromid* wird von Zink u. A. bereits bei 20° lebhaft angegriffen. Dieser Unterschied ergiebt sich aus dem verschiedenen thermochemischen Verhalten. Die Rk.:

$$C_3H_6Br_2 + Zn + W. = C_3H_6 + ZnBr \text{ (gel.)}$$

entwickelt beim Propylen +62,3 Cal., beim Trimethylen +52,9 Cal. — Beim Erhitzen auf 550° wird Trimethylen fast vollständig in Propylen verwandelt. Nach 20 Minuten bleibt noch eine geringe Menge (ca. 4%) unverändert. Bei dieser Reaktion entstehen aufserdem Äthylen, Wasserstoffe und KW-stoffe C_nH_{n+2}. — Propylen bleibt bis 550° fast vollständig unverändert. Es ergiebt sich also aus allen diesen Verss., dafs das Trimethylen unbeständiger als Propylen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences. **129**. 483—91. [25/9.*].) Hesse.

M. Marckwald und **Alex. Mc. Kenzie**, *Über eine prinzipiell neue Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen in die aktiven Bestandteile. (Vorläufige Mitteilung.)* Zu der neuen Methode zur Spaltung racemischer Verbb. gelangten Vff. durch folgende Überlegung: Zwei entgegengesetzte optisch-aktive Verbb. verhalten sich bei allen chemischen Vorgängen, welche, wie die Salzbildung, nur von der Affinitätsgröfse der S. und Base abhängen, vollkommen gleich. Wenn jedoch der Verlauf der Reaktion von der räumlichen Lagerung der Atome im Molekül der reagierenden Verbb. abhängig ist, wird ein Unterschied zwischen dem Verhalten zweier Antipoden zu erwarten sein. Diese Vorbedingung trifft besonders für die Esterbildung zu, denn die Geschwindigkeit derselben ist für isomere SS., deren Affinitätsgröfsen nahezu gleich sind, aufserordentlich verschieden. Thatsächlich zeigt ein Vers. mit racemischer Mandels. und l-Menthol, dafs bei partieller Veresterung die unverestert zurückbleibende S. linksdrehend ist, dafs sich also l-Mandels. in diesem Falle langsamer verestert als d-Mandels. Trotzdem kann man in diesem speziellen Falle die d-Säure durch Verseifung des gebildeten Esters nicht gewinnen, und zwar wahrscheinlich infolge leichter Zersetzlichkeit des d-Esters. Nach den theoretischen Betrachtungen konnte auch bei der Verseifung von Estern, ebenso wie bei ihrer B., Verschiedenheit im Verhalten optischer Antipoden erwartet werden, und in der That liefert ein Gemisch der l-Menthylester von d- und l-Mandels. bei unvollkommener Verseifung rechtsdrehende S. Voraussichtlich läfst sich die Methode auch zur Spaltung racemischer Alkohole anwenden. Im experimentellen Teile der Arbeit wird das zahlenmäfsige Ergebnis der einzelnen Verss. mitgeteilt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2130—36. 25/9. [23/7.] Berlin. II. Chem. Univ.-Lab.) Posner.

H. W. Bakhuis Roozeboom, *Erkennung von Racemkörpern in festem und flüssigem Zustande.* Vf. macht zunächst den Abhandlungen Ladenburg's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 864 u. 1822; C. **99**. I. 1064 u. II. 245) gegenüber Prioritätsansprüche geltend. In seiner Arbeit (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 537; C. **99**. I. 869) ist die genauere und richtigere Formulierung der diesbezüglichen Sätze bereits früher gegeben worden. Dann wendet sich Vf. dagegen, dafs Ladenburg das Kriterium zur Unterscheidung zwischen inaktiven Gemengen und racemischen Verbb. für flüssige Körper anwendet. Aus den allgemeinen Sätzen der Phasenlehre gehe als selbstverständlich hervor, dafs das Kriterium für feste Körper zwar einwandsfrei, für flüssige

Körper aber völlig unzulässig sei. Wenn sich die flüssigen d- und l-Körper in allen Verhältnissen mischen können, so besteht nur eine kontinuierliche Lösungskurve. Die Mischbarkeit ist die Ursache, dafs bei jedem Mischungsverhältnis von i- mit d- oder l-Körpern nur eine flüssige Phase im Gleichgewicht mit dem zugefügten Lösungsmittel steht. Daher ist der Unterschied in der Phasenzahl, welcher bei festen Körpern zwischen einem inaktivem Gemenge (zwei Phasen) und einer racemischen Verb. (eine Phase) bestand, bei flüssigen Gemischen fortgefallen. Auch im Verlauf der Lösungskurve ist ein sicheres Kriterium zur Erkennung racemischer Verb. in der flüssigen Mischung nicht gegeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2172 bis 2177. 25/9. [30/7.] Amsterdam.) Posner.

J. S. Kipping und **W. J. Pope**, *Zur Erkennung von Racemkörpern.* Die Vff. hatten nachgewiesen (J. Chem. Soc. London **75**. 36; C. **99**. I. 520), dafs Ladenburg's Methode zur Unterscheidung zwischen racemischen Verbb. und inaktiven Gemengen irrtümlich sei. Das von Ladenburg dann unter Anerkennung der Richtigkeit dieser Kritik gegebene neue Verf. (J. Chem. Soc. London **75**. 465; C. **99**. I. 919. 1150) deckt sich aber vollkommen mit dem der Vff. Trotzdem habe Ladenburg in seiner deutschen Veröffentlichung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 864; C. **99**. I. 1064) die genannte Kritik nicht erwähnt, so dafs seine Methode als selbstständig von ihm erdacht erscheine. Schliefslich wenden sich die Vff. ebenfalls (siehe vorstehendes Ref. von Roozeboom) gegen die Zulässigkeit der Anwendung der genannten Methode auf flüssige Verbindungen. Die racemische Natur des i-Pipekolins sei durch Ladenburg's Verss. nicht bewiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2225—27. 25/9. [11/7.*].) Posner.

E. Rimbach, *Über Spaltung u. Eigenschaften der Mandelsäure.* Für die Darst. aktiver Mandels. mittels des Cinchoninverfahrens erweisen sich bestimmte Konzentrationsverhältnisse als vorteilhaft. Man übergiefst 60 g Mandels. und 120 g krystallisiertes Cinchonin mit 3 l W., erhitzt unter Umschütteln eine Stunde lang auf dem Wasserbade, filtriert am nächsten Tage und läfst nach dem Eintragen einiger Krystalle von d-mandels. Salz einige Tage bei 6—8° stehen. Hat man kein Impfmaterial, so kann man (nach Angabe von Marckwald) durch Aussalzen einer kleinen Menge mit Kochsalz zum Ziel gelangen. Die so ausgeschiedenen Krystalle sind zwar kein mandelsaures Salz, sondern Chlorhydrat, erfüllen aber ihren Zweck, wahrscheinlich, weil sie geringe Mengen von d-mandelsaurem Salz enthalten. Die krystallographischen Eigenschaften der *d-Mandelsäure* (dünntafelförmige, monoklin-hemimorphe Krystalle) wurden von H. Traube bestimmt. Die Rotationsdispersion ist normal, aber ziemlich stark $\frac{[\alpha]\ d\text{-blau}}{[\alpha]\ \text{rot}} = 2{,}72$ (im Mittel). In wss. Lsg. zeigt die Säure folgende spez. Drehungen:

p	$D^{20}{}_{4^\circ}$	$[\alpha]$ rot $\lambda = 666$	$[\alpha]_D$ $\lambda = 589$	$[\alpha]$ grün $\lambda = 533$	$[\alpha]$ hellblau $\lambda = 489$	$[\alpha]$ dunkelblau $\lambda = 448$
4,791	1,00988	117,6	157,7	203,3	255,3	318,7
3,399	1,00639	117,0	156,7	200,7	253,0	315,5
1,523	1,00193	115,7	154,4	198,8	250,7	311,9
0,587	0,99965	113,5	153,0	195,2	246,9	309,1
0,293	0,99893	110.8	149,5	195,6	242,8	304,2

Weitere Unterss. ergaben, dafs der F. der inaktiven Mandels. durch Zusatz von d-S. herabgesetzt wird; die Löslichkeit der inaktiven S. wird durch gleichen Zusatz erhöht und schliefslich ist die Lsg. eines solchen Gemisches optisch aktiv. Hieraus folgt, dafs die inaktive Mandels. bei mittlerer Temperatur eine wahre racemische

Verb. ist. Bei anderen Temperaturen wurden die Löslichkeitskurven nicht verfolgt, weil nach Unterss. mit dem Krystallisationsmikroskop keine Änderung der Krystallform der r-S. mit wechselnder Temperatur eintritt. Vf. erhält auch das *l-mandelsaure Cinchonin* in Krystallen. Die krystallographische Unters. der rhombisch-hemiedrischen Krystalle führte C. Täuber aus. Spez. Drehung in Hesse'scher Fl. (1 Vol. A. 2 Vol. Chlf.):

d-mandelsaures Cinchonin c = 2,430 $[\alpha]_D^{20}$. +152,4
l-mandelsaures Cinchonin 2,335 $[\alpha]_D^{20}$. + 92,1.

Zum Schluſs bestimmt Vf. die Löslichkeit der beiden Cinchoninsalze bei verschiedenen Temperaturen.

t	d-mandelsaures Cinchonin			l-mandelsaures Cinchonin		
	P	S	S_M	P	S	S_M
2,8°	—	—	—	1,838	1,874	0,0757
4,0°	0,801	0,807	0,0326	—	—	—
21,6°	1,071	1,082	0,0437	2,015	2,052	0,0828
42,4°	2,068	2,112	0,0852	2,561	2,627	0,1060

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2385—91. 25/9. [9/8.] Bonn. Chem. Univ.-Inst.) Posner.

Rudolf Andreasch, *Über einige Thioharnstoffderivate.* Vf. stellt folgende noch fehlende Glieder der Thiohydantoïn- u. Parabansäurereihe dar. *n-Äthylthiohydantoïn*, $\begin{matrix}CH_2\text{—}S\\ |\\ CO\cdot NH\end{matrix}\!>\!C:NC_2H_5$. Äthylthioharnstoff wird mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Monochloressigs. in W. gelöst und erwärmt. Die verd. Lsg. wird mit Ammoniak neutralisiert und eingeengt. Farblose Krystallnadeln aus sd. W., F. 144°, sll. in W. u. A. Pikrat, $C_5H_8N_2SOC_6H_2(NO_2)_3OH$. Orangegelbe Nadeln. F. 157° unter Zers. *β-Methyl-n-äthylthiohydantoïn*, $\begin{matrix}CH_3\cdot CH\cdot S\\ |\\ CO\cdot NH\end{matrix}\!>\!C:NC_2H_5$. Entsteht analog durch Einw. von α-Brompropionsäureester auf Äthylthioharnstoff in alkoh. Lsg. Farbloses Öl. *v-n-Diäthylthiohydantoïn*, $\begin{matrix}CH_2\cdot S\cdot C:NC_2H_5\\ | \qquad\quad |\\ CO\cdot(C_2H_5)N\end{matrix}$, entsteht aus Monochloressigsäure und symmetrischem Diäthylthioharnstoff. Farblose Nadeln aus W. F. 41°, ll. in W. u. A. *Methyläthylthiohydantoïn*:

$$\begin{matrix}CH_2\cdot S\cdot C:NC_2H_5\\ | \qquad\quad |\\ CO\cdot(CH_3)N\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}CH_2\cdot S\cdot C:NCH_3\\ | \qquad\quad |\\ CO\cdot(C_2H_5)N\end{matrix}.$$

Aus Chloressigs. und Methyläthylthioharnstoff. Feine, weiſse Nadeln, F. 44°, l. in h. W., A. und Aceton. *β-Benzylidenmethyläthylthiohydantoïn*,

$$\begin{matrix}C_6H_5\cdot C:C\cdot S\cdot C:NC_2H_5\\ | \qquad\quad |\\ CO\cdot(CH_3)N\end{matrix}.$$

Aus vorstehender Verb. u. Benzaldehyd mit Ätznatron in alkoh. Lsg. Feine, grünlich weiſse Nadeln, F. 89°, löslich in h. W. und A. *Methylallylthiohydantoïn*, $\begin{matrix}CH_2\cdot S\cdot C:NC_3H_5\\ | \qquad\quad |\\ CO\cdot(CH_3)N\end{matrix}$. Aus Chloressigs. und Methylallylthioharnstoff. Farbloses Öl. Giebt mit Benzaldehyd *β-Benzylidenmethylallylthiohydantoïn*:

$$\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH:C\cdot S\cdot C:NC_3H_5.\\ | \qquad\quad |\\ CO\cdot(CH_3)N\end{matrix}$$

Gelblichweiſse flache Nadeln aus A., F. 78°, löslich in h. W. u. Ä., ll. h. A. *Äthylallylthiohydantoïn*, $\overset{CH_2 \cdot S \cdot C:NC_2H_5}{\underset{CO \cdot (C_3H_5)N}{|\qquad\quad |}}$. Aus Äthylallylthioharnstoff und Chloressigsäure. Gelbliches Öl, unlöslich in W., l. in A u. Ä. *Äthylphenylthiohydantoïn*, $\overset{CH_2 \cdot S \cdot C:NC_6H_5}{\underset{CO \cdot (C_2H_5)N}{|\qquad\quad |}}$. Aus Äthylphenylthioharnstoff und Chloressigs. Gelbliches Öl. Giebt mit Benzaldehyd *β-Benzylidenäthylphenylthiohydantoïn*:

$$\overset{C_6H_5CH:C \cdot S \cdot C:NC_6H_5.}{\underset{CO \cdot (C_2H_5)N}{|\qquad\quad |}}$$

Gelblichweiſse Nadeln, F. 97°, ll. in sd. A., l. in Ä., swl. in W. *β-Benzylidenallylphenylthiohydantoïn*, $\overset{C_6H_5CH:C \cdot S \cdot C:NC_6H_5}{\underset{CO \cdot (C_3H_5)N}{|\qquad\quad |}}$. Aus dem entsprechenden Thiohydantoïn und Benzaldehyd. Gelblichweiſse, kurze Prismen, swl. in W., l. in A., F. 106°. *β-Benzyliden-n-phenylthiohydantoïn*, $\overset{C_6H_5 \cdot CH:C \cdot S \cdot C:NC_6H_5}{\underset{CO \cdot HN}{|\quad |}}$. Aus Benzaldehyd und Phenylthiohydantoïn. Körnig-krystallinisches Pulver. Unl. in W., wenig löslich in A. und Ä. F. ca. 201°. *β-Methyläthylphenylthiohydantoïn*, $\overset{CH_3 \cdot CH \cdot S \cdot C:NC_6H_5}{\underset{CO \cdot (C_2H_5)N}{|\qquad\quad |}}$. Aus Äthylphenylthioharnstoff und α-Brompropionsäureester. Feine, weiſse Nadeln aus W. oder A. F. 101°. *Benzylsulfhydrylzimmtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH:C(SC_7H_7) \cdot COOH$. Aus Sulfhydrylzimmts. durch Schütteln mit Benzylchlorid und 10%iger Natronlauge. Lockere, verfilzte Nädelchen, F. 109°, ll. in A., l. in h. W.

Nach dem Vf. von Maly (J. pr. Ch. **104**. 413; **105**. 182), d. h. durch Einleiten von Cyan in die alkoh. Lsg. der Thioharnstoffe und Zersetzen des beim Verdunsten zurückbleibenden Cyanids mit verd. Salzs. stellt Vf. folgende Verbb. dar. *Äthylthioparabansäure*, $CS{<}\begin{matrix} N(C_2H_5) \cdot CO \\ NH —— CO \end{matrix}$. Aus Äthylthioharnstoff. Strahlig angeordnete, goldgelbe Nadeln aus A., F. 66°, ll. in h. W. Das als Zwischenprod. entstehende *Cyanid*, $C_5H_8N_4S$, bildet bräunliche Schuppen vom F. 178—180°, l. in h. A. Die Thioparabans. giebt bei der Entschwefelung nach der bekannten Methode mit Silbernitrat in alkoh. Lsg. *Äthylparabansäure*, $CO{<}\begin{matrix} N(C_2H_5) \cdot CO \\ NH —— CO \end{matrix}$. Feine, weiſse Nadeln, F. 45°, leicht löslich in W., löslich in A. und Ä. *Diäthylthioparabansäure*, $CS{<}\begin{matrix} N(C_2H_5) \cdot CO \\ N(C_2H_5) \cdot CO \end{matrix}$, entsteht analog aus Diäthylthioharnstoff. Gelblichgrüne, flache Nadeln oder Prismen, F. 102°, wl. in k. W., ll. in h. W. u. A. Sie liefert bei der Entschwefelung *Diäthylparabansäure*, $CO{<}\begin{matrix} N(C_2H_5) \cdot CO \\ N(C_2H_5) \cdot CO \end{matrix}$. Weiſse Nadeln aus W. oder verdünntem Alkohol, F. 49—50°, sll. in Aceton. *Methyläthylthioparabansäure*, $CS{<}\begin{matrix} N(CH_3) \cdot CO \\ N(C_2H_5) \cdot CO \end{matrix}$. Aus Methyläthylthioharnstoff. Feine, goldgelbe Nadeln, F. 62°. Mit Silbernitrat entsteht *Methyläthylparabansäure*, $CO{<}\begin{matrix} N(C_2H_5) \cdot CO \\ N(CH_3) \cdot CO \end{matrix}$. Dünne Nadeln, F. 43—44°. Identisch mit der schon bekannten durch Oxydation von Äthyltheobromin mit Chromsäure entsprechenden Verbindung. *Methylallylthioparabansäure*, $CS{<}\begin{matrix} N(CH_3) \cdot CO \\ N(C_3H_5) \cdot CO \end{matrix}$. Aus Methylallylthioharnstoff. Nadeln aus sd. W., F. 56°, ll. in

A. *Methylallylparabansäure*, $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot CO}{N(C_3H_5)\cdot CO}$. Aus voriger Verb. mit Silbernitrat. Weiſse, lange Nadeln aus sd. W., F. 75°, ll. in A., Ä. und h. W. *Äthylallylthioparabansäure*, $CS<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)\cdot CO}{N(C_3H_5)\cdot CO}$. Aus Äthylallylthioharnstoff. Feine, goldgelbe Nadeln aus verd. A., F. 54°. *Äthylallylparabansäure*, $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)\cdot CO}{N(C_3H_5)\cdot CO}$, entsteht daraus durch Entschwefelung. Weiſse, spröde Nadeln, ll. in h. W. u A., F. 66—67°. *Methylphenylthioparabansäure*, $CS<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot CO}{N(C_6H_5)\cdot CO}$. Aus Methylphenylthioharnstoff. Gelbe Nadeln oder rhombische Tafeln aus A., F. 170°, unl. in W., zll. in sd. A., sll. in Aceton. Mit Silbernitrat entsteht *Methylphenylparabansäure*, $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)\cdot CO}{N(C_6H_5)\cdot CO}$. Dünne, weiſse Blättchen aus W., F. 147—148°, l. in Ä. *Äthylphenylthioparabansäure*, $CS<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)\cdot CO}{N(C_6H_5)\cdot CO}$. Aus Äthylphenylthioharnstoff. Goldgelbe, langgestreckte, sechsseitige Tafeln aus A., F. 173—174°, unl. in W., wl. in Ä. Giebt durch Entschwefelung *Äthylphenylparabansäure*, $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)\cdot CO}{N(C_6H_5)\cdot CO}$. Feine, zu Warzen vereinigte Nadeln, F. 97°, unl. in W. *Diphenylthioparabansäure*, $CS<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)\cdot CO}{N(C_6H_5)\cdot CO}$. Aus Diphenylthioharnstoff. Bronzefarbige Nädelchen aus A., F. 228°, unl. in W. Giebt mit Silbernitrat die schon bekannte *Diphenylparabansäure*. *Di-p-tolylthioparabansäure*, $CS<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_7H_7)\cdot CO}{N(C_7H_7)\cdot CO}$. Aus Ditolylthioharnstoff. Bronzefarbige Nädelchen, F. 236°, unl. in W., wenig l. in A. Daraus entsteht die schon bekannte *Di-p-tolylparabansäure* mit Silbernitrat. (Jahresbericht d. k. k. Staatsoberrealschule im 18. Bezirk Wien. 1—28. Sep. v. Vf.) POSNER.

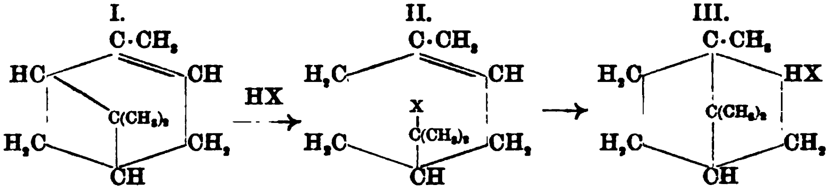
Georg Wagner und **W. Brickner**, *Über die Beziehung der Pinenhaloidhydrate zu den Haloidanhydriden des Borneols.* Um die Beziehungen zwischen dem „*künstlichen Campher*“ und den Chloranhydriden des *Borneols* festzustellen, haben Vff. die bis jetzt bekannten vier Verbb. $C_{10}H_{17}Cl$, die *Camphen* liefern, genauer untersucht, und auch die Brom- u. Jodderivate mit einbezogen. Es waren bis jetzt beschrieben: 1. *Pinenhydrochlorid*, 2. *Camphenhydrochlorid*, 3. *Isobornylchlorid*, 4. *sogen. Bornylchlorid*. Vff. haben festgestellt: 1. Es existieren nur je zwei camphenliefernde Verbindungen $C_{10}H_{17}X$(X = Cl, Br, J), nämlich die *Halogenanhydride* des *Isoborneols* und des *Borneols*. 2. Die Halogenanhydride des Isoborneols lassen sich sowohl aus dem A. durch Phosphorhaloide und Halogenwasserstoffss., als durch Anlagerung der letzteren an Camphen darstellen. 3. Die als Pinenhalogenhydrate bezeichneten Verbb. sind keine direkten Derivate des *Pinens*, sondern die Halogenanhydride des Borneols. 4. Das bisher für Bornylchlorid gehaltene Einwirkungsprod. von PCl_5 auf Borneol ist ein Gemenge von viel Isobornylchlorid mit einer geringen Menge des eigentlichen Bornylchlorids; ebenso das feste Chlorid aus Borneol und rauchender Salzs. 5. Bei der Einw. von HJ auf Borneol entsteht neben einer anderen jodhaltigen Verb. und vielleicht neben Isobornyljodid vorwiegend *Bornyljodid*. 6. *Bornyljodid* geht durch $AgC_2H_3O_2$ und Eg. in Terpineolacetat über. 7. Diese Beziehung spricht für die BREDT'sche Campherformel. — Pinenhydrochlorid und Camphenhydrochlorid sind schon seit lange durch die verschiedene Beständigkeit der Bindung des HCl charakterisiert (BUTLEROW; RIBAN); daſs Isobornylchlorid sich ganz wie letzteres

verhält, haben JÜNGER-KLAGES und REYCHLER nachgewiesen. Die von KACHLER-SPITZER behauptete Identität der Chloride der beiden *Borneole* ist auch von JÜNGER-KLAGES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 544) experimentell begründet worden; sie halten sie aber mit REYCHLER für stereoisomer. (Anm. Ihr Einwirkungsprod. von Br_2 auf die Chloride ist nicht $C_{10}H_{16}ClBr$, sondern nach Unterss. von **Godlewski** *Camphendibromid*, $C_{10}H_{16}Br_2$. F. 90—90,5°; es entsteht auch aus Camphen durch Brom in k. Ä.-Amylalkohol. Krystalle aus Lg. F. 91—91,5°.) Bei der sonst so grofsen Verschiedenheit der stereoisomeren AA., Borneol und Isoborneol (HALLER; BERTRAM-WAHLBAUM; BOUCHARDAT-LAFONT) können Vff. dieser Meinung nicht beipflichten, sondern glauben, dafs Borneol unter Atomverschiebung in der Hauptsache Isobornylchlorid liefert. — Dafs *Pinenchlorhydrat* nicht zur Pinen-, sondern zur Camphenreihe gehört, ist thermochemisch von BERTHELOT, chemisch durch BOUCHARDAT-LAFONT, REYCHLER, ERTSCHIKOWSKY nachgewiesen. (Anm. Letzterer fand, dafs die Anlagerung von *Trichloressigsäure* an *Pinen* zu *Bornyltrichloracetat* am besten bei 100—120° vor sich geht. Französisches Terpentinöl liefert mit Eg. und $ZnCl_2$ in wenigen Tagen ein Gemenge von *Pinenchlorhydrat* und den *Acetaten* des *Terpineols* und *Borneols*.)

Sogenanntes Bornylchlorid, aus reinem Borneol nach WALLACH gewonnen (F. 158°), erwies sich durch die leichte B. von Camphen (F. 50—50,5°) mittels alkoh. Kali als zur Hauptsache aus Isobornylchlorid bestehend; der unangegriffene Teil enthält vielleicht geringe Mengen von Bornylchlorid (Pinenchlorhydrat). — *Pinenchlorhydrat* geht nicht, wie MARSH und STOCKDALE angeben (Chem. Soc. **1890**. 963), durch $KC_2H_3O_2$ und Eg. bei 250° glatt in Camphen und Bornylacetat über, sondern es entsteht ein komplexes Gemenge, das möglicherweise etwas Isobornylacetat enthält. Glatter verläuft die Rk. mit AgC_2H_3O im Wasserbade; es entsteht Camphen und Isobornylacetat. Letzteres kann nicht direkt entstanden sein, sondern nur durch Anlagerung von Eg. an Camphen. Pinenchlorhydrat läfst sich also nicht in den zugehörigen Ester *(Bornylacetat)* umwandeln. — *Pinenjodhydrat*, $C_{10}H_{17}J$. B. Aus französischem Terpentinöl durch HJ im Eiskochsalzgemisch. Reinigung von leichter angreifbaren Verbb. durch Erhitzen mit alkoh. Kali und durch Dest. im Vakuum. Schwere, farblose Fl. D^0_0. 1,4826; D^{20}_0. 1,4635. F. —3°; Kp_{15}. 118—119°. $[\alpha]_D$ = —33° 34′ (nimmt beim Erhitzen mit alkoh. Kali ab). Ist bei Lichtabschlufs sehr beständig. Permanganat oxydiert auch in der Hitze schwer, rauchende Salpetersäure aber schon bei —20°; alkoh. Kali greift es bei 100° langsam, bei 160—170° schnell an. Im Wasserbad erhält man dabei ein *Camphen*, das eine Beimengung von niederem Kp. (153—154°) und höherem F. (65°) hat; bei 160—170° entsteht nur das gewöhnliche Camphen. Durch alkoh. $AgNO_3$ wird das Jod quantitativ abgeschieden. Silberacetat und Eg. liefern unter starker Wärmeentw. neben Camphen und den Bornylacetaten inaktives *Terpineolacetat* und Dipenten; letzteres wurde als Tetrabromür (F. 123—124°) nachgewiesen, Terpineol durch Oxydation zum *Methylketon der Homoterpenylsäure* (F. 62—63°). — Zum Vergleich wurde dargestellt: *Bornyljodid*, $C_{10}H_{17}J$, durch Sättigen von angefeuchtetem *Borneol* mit HJ bei 100°; ein nebenher entstehendes Jodid wird durch alkoh. Kali zerstört und liefert dabei einen flüssigen, übelriechenden *Kohlenwasserstoff*, $C_{10}H_{16}$ oder $C_{10}H_{18}$, Kp. 152—154°. Das gereinigte Prod. war bis auf die optische Inaktivität und den F. —13° (beide FF. sind wahrscheinlich durch Bornyläthyläther herabgedrückt) identisch mit *Pinenjodhydrat*. — *Isobornyljodid*, wie die isomere Verb. gewonnen. Schweres Öl und fester Körper, der beim Stehen auch ölförmig wird. Alkoh. Kali zers. es schon bei gewöhnlicher Temperatur zu reinem Camphen.

Vff. erklären die Übergänge so, dafs durch SS. im *Pinen* (I.) nicht die Doppelbindung, sondern der Viererring gesprengt wird und der gebildete Ester oder Halogenanhydrid des aktiven *Δ-1-Menthen-8-ols*, *Terpineols* (II.) entweder als solcher be-

stehen bleibt oder durch Wiederabspaltung von HX in *Limonen* übergeht oder durch innere Kondensation zu einem Derivat des *Borneols* (III.) wird:



Borneol und seine Derivate sind danach cis-trans-Verbb. Vff. geben schließlich eine Erklärung, warum aus aktivem *Pinen* optisch *aktives Terpineolacetat*, aus aktivem *Borneol* dagegen **inaktives** gebildet wird. Wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2302—25. 25/9. [12/8.] Warschau. Organ.-chem. Lab. d. Univ.) Rassow.

Mario Betti, *Die Methylenhydrazone der tautomeren Formen des Camphers.* (Gaz. chim. ital. **29**. II. 85—92. — C. **99**. II. 386.) Roth.

A. Piccinini, *Studien, betreffend die Konstitution der Alkaloide des Granatbaumes.* (Vergl. S. 479.) In analoger Weise, wie die Tropins. zur n. Pimelinsäure (s. Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1534; C. **98**. II. 354), läßt sich die *Methylgranatsäure* zur *n. Suberonsäure* abbauen. Von den zwei möglichen Konstitutionsformeln I. und II. kommt ihr daher letztere zu. Bei seinen Verss. ging Vf. von dem *Jodmethylat* des *Methylgranatsäuredimethylesters* aus, das durch KOH zu dem betreffenden Ester einer ungesättigten S., der *Dimethylgranatensäure* (III.) gespalten wird. Sein Jodmethylat verliert beim Erhitzen mit konz. KOH Trimethylamin unter B. einer Diolefindicarbons., der *Homopiperylendicarbonsäure* (IV.), letztere läßt sich zur *n. Suberonsäure*, $COOH(CH_2)_6COOH$, reduzieren. Aus der Konstitution der Methylgranatsäure folgt die der ganzen Gruppe der Granatalkaloide, die danach als wahre Homologe der Tropinkörper, als N-haltige Derivate des *Cyklooktans*, zu betrachten sind.

III.[1] $COOCH_3\cdot CH_2\cdot CH(N(CH_3)_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{=}CH\cdot COOCH_3$

IV.[1] $COOH\cdot CH{=}CH\cdot(CH_2)_2\cdot CH{=}CH\cdot OOOH$

Experimenteller Teil. Der *Dimethylester der Methylgranatsäure* entsteht beim Durchleiten eines starken HCl-Stromes durch 5 g Methylgranats. in 50 ccm absolutem CH_3OH. Fast farbloses Öl, l. in verd. SS., das keine krystallisierbaren Salze liefert. Sein *Jodmethylat*, $C_{12}H_{22}O_4NJ$, farblose Prismen, F. 167°, l. in W. u. A., wird durch Alkalihydroxyde wie -carbonate (glatter durch letztere) in der Wärme zum *Dimethylester der Dimethylgranatensäure* zers. Letzterer, fast farbloses Öl, im Aussehen und Verhalten an den Dimethylester der Methylgranats. erinnernd, liefert auch keine krystallisierten Salze. Sein *Jodmethylat*, $C_{13}H_{24}O_4NJ$, aus absolutem A. leichte Blättchen, F. 143—144°, zerfällt, am besten mit sd. konz. NaOH, entsprechend der Gleichung:

$$C_{13}H_{24}O_4NJ + 3NaOH = C_8H_8O_4K_2 + N(CH_3)_3 + 2CH_3OH + H_2O + NaJ$$

[1]) In den Formeln III. und IV. ist der Ort der doppelten Bindung willkürlich angenommen.

in *Trimethylamin* und *Homopiperylendicarbonsäure*, $C_8H_{10}O_4$, aus sd. W. leichte, kleine, farblose Nadeln, F. 228° unter Erweichung. (Silbersalz, $C_8H_8Ag_2O_4$, weifses, veränderliches Pulver, unl. in sd. W.) 3 g der S. wurden in alkal. Lsg. 48 Stdn. lang durch immer neue Mengen Natriumamalgam der Reduktion unterworfen und das Reduktionsprod., perlmutterartige, leichte Blättchen, F. 141—142°, als *n. Suberonsäure*, $C_8H_{14}O_4$, identifiziert. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 104—14. 22/9. [21/8.] Chem. Univ.-Inst. Bologna.) Roth.

M. Klimmer, *Über Lilienfeld's Peptonsynthese.* Das nach den Angaben Lilienfeld's (Österr. Chemiker-Ztg. **2**. 66) aus Glykokoll und Phenol bei Ggw. von Phosphoroxychlorid dargestellte Prod. giebt, entgegen den Angaben Lilienfeld's, nicht die Biuretrk. und ist leicht in seine Komponenten aufspaltbar. Es ist deshalb nicht als peptonartiges Prod. anzusehen. (Pflüger's Arch. **77**. 210—14. Dresden.) Siegfried.

P. Bertolo, *Über die Reaktion des Santonins und der Desmotroposantonine mit Eisenchlorid.* Vorl. Mitteilung. Santonin giebt nach dem Erhitzen mit H_2SO_4 und H_2O mit $FeCl_3$ eine Violettfärbung, die jedoch nicht von dem bei dieser Rk. entstehenden l-Desmotroposantonin (vgl. Andreocci und Bertolo, Gaz. chim. ital. **28**. II. 529; C. **99**. I. 626) herrührt. Vielmehr geben auch die vier Desmotroposantonine erst bei Ggw. von H_2SO_4 und W. und bei etwa 100° diese Farbenrk. mit $FeCl_3$. Die Färbung scheint bei allen den Santoninderivaten aufzutreten, welche ein Phenolhydroxyl enthalten, resp. eine Ketogruppe CO, die sich zu einer Phenolhydroxylgruppe umlagern kann. Daher tritt die $FeCl_3$-Rk. aufser in den genannten Fällen auch bei den santonigen SS. auf, aber nicht bei der Santons. u. beim Hyposantonin. Vf. ist der Ansicht, dafs ein neues, bisher unbekanntes Umwandlungsprod. des Santonins bei dieser Rk. eine Rolle spielt, und hofft, bald näheres darüber mitteilen zu können. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 102—3. 22/9. [19/8.] Pharmazeut.-chem. Univ.-Lab. Catania.) Roth.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. A. Taff, *Albertitähnlicher Asphalt im Choctaw Nation, Indian Territory.* Das untersuchte Material hatte D. 1,175, war pechschwarz, wurde in kochendem W. nicht weich, schmolz im Kerzenlicht an, fing Feuer und brannte nach dem Entfernen der Flamme noch etwas weiter, war in A. nur in Spuren l., in Terpentin fast unl., während in Ä. 5,34% in Lsg. gingen. Zus.:

C	H	N	S	O	Asche
86,57	7,26	1,48	1,38	2,00	1,31.

Hiernach steht das Mineral unter den Asphaltkörpern dem Albertit am nächsten, von dem es nur dessen Löslichkeit in Terpentin unterscheidet. Es findet sich adern- oder gangförmig Gebirgsfalten entlang ziehende Spalten ausfüllend, und zwar in Schiefern von vorläufig unbekanntem Alter. Die Quantität kann nur geschätzt werden, da der den Asphalt bergende Schiefer durch Gebirgsdruck gefaltet ist, so dafs man auf die von Verwitterungsschutt freien Anschnitte in Thälern angewiesen ist. (Am. J. Science, Silliman [4] **8**. 219—24.) Hazard.

J. H. Pratt, *Die Abscheidung des Aluminiums aus geschmolzenen Magmen und die Bildung des Korunds.* Vf. vergleicht die Resultate der Unters. von Peridotitvorkommnissen in Nordcarolina mit den synthetischen Ergebnissen Vogt's (Ztschr. für praktische Geologie **1893**. Nr. 1, 4 u. 7), Morozewicz's (Z. Krystall. **24**. 281; Tschermak's Mitt. **18**. 1—90. 105—240) und Lagorio's (Z. Krystall. **24**. 285) und

gelangt zu folgenden Sätzen: Die Abscheidung von Aluminium als Korund aus natürlichen oder künstlichen Schmelzen ist von der chemischen Zus. der Magmabasis, den mit dem Aluminium gel. Oxyden und der Aluminiummenge selbst abhängig. 1. Aus einem Calcium-Natrium-Kaliumsilikatmagma scheidet sich das in Lsg. gehaltene Aluminium nur dann als Korund aus, wenn das Verhältnis des Aluminiums zu den anderen Basen gröfser ist als 1 : 1 und das des Siliciums kleiner als 6. — 2. Sind Magnesium und Eisen in einem solchen Magma, so bildet sich Korund nur dann, wenn mehr Aluminium da ist, als sich mit jenen Elementen vereinigen kann. — 3. Besteht das Magma aus einem Magnesiumsilikat ohne Magnesiumüberschufs, so scheidet sich das gesamte Aluminium als Korund ab. — 4. Ist in dem eben genannten Magma ein Magnesiumüberschufs, so bildet derselbe mit einem Teil des Aluminiums Spinell, der Rest des letzteren fällt als Korund aus. — 5. Ist in einem hauptsächlich aus Magnesiumsilikat bestehenden Magma Chromoxyd vorhanden und nur wenig Aluminium, sowie Magnesium, so vereinigen sich diese und scheiden sich als Chromit aus, während kein Korund oder Spinell entsteht. — 6. Enthalten Peridotitmagmen aufser dem Aluminium Oxyde der Alkalien oder alkalischen Erden (Natrium, Kalium, Kalk), so vereinigen sich dieselben mit einem Teil des Aluminiums zu Feldspat. — 7. Im allgemeinen bildet die Thonerde mit den Alkalien und alkal. Erden, selbst wenn nur geringe Mengen vorhanden sind, leicht Feldspäte, während sie mit dem Magnesium in Magnesiumsilikatmagmen nur schwer in Doppelsilikate geht. (Am. J. Science, Silliman [4] 8. 227—31; North Carolina Geological Survey.)

Hazard.

H. L. Ward, *Über einen neuen Meteoriten von Murphy, Cherokee Co., N. C.* Das Eisen wiegt 7753 g und ist augenscheinlich nur ein Stück eines nicht weit über der Erde zerborstenen gröfseren Meteoriten. Eine Fläche von etwa 21 ccm ist so eben, dafs sie einen Selbstabdruck lieferte, auf dem man zwei Systeme von sich unter einem Winkel von 18,8° kreuzenden Linien sieht. Stärkere Vergröfserungen liefsen auf der nämlichen Fläche noch weitere Liniensysteme erkennen. Troilit ist auf allen Schnitten zu erkennen, Daubreelith durchsetzt das Stück aderförmig oder bildet solide MM. Eine Analyse des Eisens wurde noch nicht ausgeführt. (Am. J. Science, Silliman [4] 8. 225—26.)

Hazard.

Bibliographie.

Appleton, J. H., Easy Experiments of organic Chemistry. Providence, R. I. 1898. 8. 107 pg. cloth. Mark 3.

Bachmann, F., und **Breslich, W.**, Lehrbuch der Physik und Chemie. 4. Auflage. Berlin 1899. 8. Mit 158 Holzschnitten. Mark 2,50.

Behrens, H., Anleitung zur mikrochemischen Analyse. 2., vermehrte u. verbesserte Auflage. Hamburg 1899. gr. 8 mit 96 Holzschnitten. Mark 6.

Bersch, W., Die moderne Chemie. Eine Schilderung der chemischen Grofsindustrie. (In 3 Abteilungen.) Abteil. I. Wien 1899. gr. 8. SS. 1—320 mit 14 Tafeln und zahlreichen Abbildungen. Jede Abteil. Mark 5.

Bücheler, M., et **Légier, E.**, Traité de la fabrication de l'Alcool. 2 volumes. Paris 1899. 8. 726 et 535 pg. av. 362 figures. Mark 33.

Bunsen. — Porträt von Robert Wilhelm v. Bunsen (von J. **Marx**). Photogravüre auf holländischem Papier. Berlin 1899. 4. Mark 2,50.

Cauchy, A., Oeuvres complètes, publiées sous la direction scientifique de l'Académie des Sciences. (2 séries en 28 volumes.) Série 2: Mémoires extraits de divers recueils, ouvrages classiques, etc. (15 vols.). Vol. IV: Résumé des leçons don-

nées à l'Ecole Polytechnique sur le Calcul infinitésimal: Calcul différentiel. Paris 1899. 4. 615 pg. Mark 21.
Paru jusqu'à présent (1882—99): Série 1. Vols. I, IV—XI. Série 2. Vols. III, VI—X. Chaque volume Mark 21.

Causse, X., De la constitution des Alcaloïdes végétaux. Lyon (Ann. Univers.) 1899. gr. in-8. 91 pg. Mark 4.

Hassack, K., Über Surrogate für Seide (Wien, Schrift. Ver. Verbr. naturw. Kenntn.) 1899. 8. 38 SS. mit 2 Abbildungen. Mark 2.

Henriques, R., Der Kautschuk und seine Quellen. Dresden 1899. 8. 31 SS. mit 5 Tabellen und 4 Karten. Mark 1,25.

Herbet, F., Manuel du culture pratique et commerciale du Caoutchouc. Paris 1899. 12. 200 pg. av. figures. cart. Mark 4,30.

Lecomte, H., Le Café: culture, manipulation, production. Paris 1899. 8. VI et 342 pg. avec 60 figures et 1 carte. Mark 4,30.

Luther, R., Die chemischen Vorgänge in der Photographie. Halle 1899. 8. VII und 96 SS. Mark 3.

Minet, A., Analyses électrolytiques. Paris 1899. 8. 176 pg. av. 13 figures. M. 2,20.

Neuburger, H., et **Noalhat, H.**, Technologie du Pétrole. (3 volumes.) Vol. I: Etude des gisements; recherche et exploitation; le sondage des puits. Paris 1899. gr. in-8. av. 24 planches et 175 figures.
Prix de souscription des volumes I et II Mark 37,50, à l'apparition du vol. II le prix sera porté à Mark 42. — Prix du volume III Mark 24.

Ostwald, W., Grundriſs der allgemeinen Chemie. 3., umgearbeitete Auflage. Leipzig 1899. gr. 8. XVI und 549 SS. mit 57 Holzschnitten. Mark 16.

Perger, H. v., Über Riechstoffe. (Wien, Schrift. Ver. Verbr. naturw. Kenntn.) 1899. 8. 40 SS. Mark 2.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. Ahrens. Band IV. Heft 7 und 8: **Traube, J.**, Über den Raum der Atome. Stuttgart 1899. gr. 8. IV u. 78 SS. Mark 2,40.

Sperber, J., Leitfaden für den Unterricht in der anorganischen Chemie. Teil I. Zürich 1899. 8. 120 SS. mit Abbildungen. Mark 2,40.

Urbain, G., Recherches sur la séparation des Terres rares. Paris 1899. gr. in-8. IV et 276 pg. Mark 10.

Vaubel, W., Stereochemische Forschungen. Band I. Heft 2. München 1899. gr. 8. VII u. 79 SS. mit Holzschnitten. Mark 3.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Bergbau, Aufbereitung. **Louis Tübben**, Dortmund, *Verfahren zur Bewetterung von Grubenbauen.* Flüssige Luft wird durch Röhren in die Grubenbaue geführt und in diesen zum Ausströmen gebracht. (Patentbl. **20.** 551. DRP. 103912 20/8. 98.)

Friedrich Georg Winkler, Jersey, State of New Jersey, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Sichten körniger Stoffe in Zylindersieben mittels abwechselnd von auſsen nach innen und von innen nach auſsen gerichteter Luftströme.* Bei diesem Verfahren zum Sichten körniger Stoffe in Zylindersieben gelangen abwechselnd von auſsen nach innen und von innen nach auſsen gerichtete Luftströme zur Verwendung, und zwar in der Weise, daſs auf einen nach innen gerichteten Luftstrom zwei nach auſsen gerichtete Luftströme folgen. Von den nach auſsen gerichteten Luftströmen treibt der erste als starker und plötzlicher Luftstrom die feinen Teilchen durch das Sieb nach auſsen, während der zweite als langanhaltender und starker Nachstrom die gesichteten Teilchen hinwegbläst und aus dem Bereich des nächstfolgenden Nachinnenstromes bringt. (Patentbl. **20.** 601. DRP. 103208. 16/11. 97.)

Justus Waldthausen, München, *Lockerungsvorrichtung für Kohlentürme, Trockensümpfe etc.* (Patentbl. **20.** 647. DRP. 103762. 28/6. 96.)

Carl Martini, Lehrte b. Hannover, *Auswerfvorrichtung an Kieswasch- und Sortiermaschinen.* (Patentbl. **20.** 569. DRP. 103798. 19/4. 98.)

Hermann Dietz, Leipzig, *Sichtmaschine mit kreisendem Flügelwerk.* (Patentbl. **20.** 701. DRP. 103804. 7/4. 98.)

William Stronach Lockhart und **The Automatic Gem & Gold-Separator Syndicate, Limited**, London, *Stromsetzmaschine.* (Patentbl. **20.** 691. DRP. 104221. 22/6. 98.)

Metalle. Frau **Leon Bloume**, geb. **Marguerite Humbert**, Paris, *Vorrichtung zum Amalgamieren.* (Patentbl. **20.** 561. DRP. 102823. 23/4. 98.)

Otto Klatte, Düsseldorf, *Verfahren zum Plastischmachen von schwerflüssigen Metallen.* Schwerflüssige Metalle und Metalllegierungen werden dadurch plastisch gemacht und in diesem Zustande verarbeitet, daſs das zu verarbeitende Metall im flüssigen Zustande von einer spezifisch schwereren Hilfsmetallmasse eingeschlossen wird, in welcher es seinen plastischen Zustand annimmt, worauf es durch Pressen in seine gewünschte Form gebracht wird. (Patentbl. **20.** 580. DRP. 102917. 27/7. 97.)

Friedrich Wilhelm Minck, Berlin, *Mit Absaugung der Gase arbeitender Tiegelofen.* (Patentbl. **20.** 561. DRP. 103119. 2/11. 97.)

Albert Dormoy, Sougland, Frankreich, *Dreh- und kippbarer Tisch für Emailauftragmaschinen.* Der dreh- und kippbare Tisch, auf den die mit Email zu überziehenden Eisenwaren gesetzt werden, ist auf seiner Unterseite mit mehreren Elektromagneten versehen. Durch diese wird während des Drehens und Kippens des Tisches, was zwecks allseitigen und gleichmäſsigen Auftragens des Emails geschehen muſs, Strom geschickt, durch den die Eisenwaren auf dem Tisch festgehalten werden. (Patentbl. **20.** 659. DRP. 103310. 28/8. 98.)

M. Neumark, Zabrze, O.-Schl., *Entgasungsvorrichtung für doppelte Gichtverschlüsse.* Die selbstthätig arbeitende Vorrichtung dient dazu, die in den Gichtverschlüssen sich ansammelnden Gase ohne Belästigung der Arbeiter abzuführen und die B. explosiver Gasluftgemische zu verhindern. (Patentbl. **20.** 554. DRP. 103368. 11/8. 98.)

Basse & Selve, Altena i. W., *Verfahren zur Plattierung von Aluminium oder aluminiumreichen Legierungen mit anderen Metallen.* Das Aluminium wird vor der Reinigung der zu vereinigenden Metallflächen weich gemacht. Letztere werden hierauf im kalten Zustande auf einander gepreſst. (Patentbl. **20.** 569. DRP. 103560. 26/2. 97.)

Sigismund Kurovsky, Zalathna, **Gustav Gschwandtner**, Selmeczbánya, und **Heinrich Schuster**, Arad, *Verfahren zur Verarbeitung von Erzen, Rückständen u. dergl., die edle Metalle, hauptsächlich Gold enthalten.* Edelmetallhaltige Stoffe werden zur Entfernung anderer Metalle, z. B. Blei und Kupfer, sowie von Schwefel, Arsen u. dergl. vor dem Auslaugen mit einer Cyanidlsg. einer chlorierenden Röstung unterworfen und sodann zweckmäſsig mit einer Kochsalzlsg. oder heiſsem W. ausgelaugt. (Patentbl. **20.** 657. DRP. 103730. 7/9. 98.)

Paul Benni, Ostrowiec, Ruſsland, *Einrichtung zum Regeln des Düsenquerschnittes.* Der gekühlte Ring nach DRP. 103059 wird durch einen vollen oder hohlen Ring aus unverbrennbarem Material, z. B. Asbest, ersetzt, um eine Kühlung desselben zu erübrigen. Statt des hohlen oder vollen Ringes kann als Regelungskörper auch ein Ringabschnitt in Bohnen- oder Sichelform benutzt werden. (Patentbl. **20.** 572. DRP. 103924. 9/9. 98. — Zus.-Pat. zu 103059. 1/6. 98.; vgl. Seite 597.)

R. M. Daelen, Düsseldorf, und **L. Pszczolka**, Wien, *Bessemerbirne mit rechteckigem Querschnitt.* In diagonal gegenüberliegenden Ecken sind Düsen angeordnet, deren Druckluft den gegen die kurzen Wände gerichteten Strom ablenkt und ihn parallel zu der benachbarten kurzen Wand gegen die gegenüberstehende lange Wand führt, von welcher er wiederum durch die hier befindliche Düse abgelenkt wird.

Demzufolge findet ein dauernder Kreislauf des Bades in wagerechter Ebene, aber ohne Anstoßen an die Wände statt. (Patentbl. **20.** 650. DRP. 103925. 19/10. 98.)

Hermann Neuendorf, Berlin, *Verfahren zur Aufschliefsung sulfidischer Erze.* Die sulfidischen Erze, insbesondere solche, die durch ihren hohen Blei- u. Zinkgehalt schwer reduzierbar sind, werden mit Polysulfaten zusammen erhitzt, die durch Erhitzen von saurem Alkalisulfat mit Schwefels. dargestellt werden können. Die resultierenden Metallsulfate lassen sich nach bekannten Methoden infolge des geringen Alkaligehaltes der Schmelze sehr leicht rein darstellen. (Patentbl. **20.** 698. DRP. 103934. 11/12. 98.)

Carl Thiel & Söhne, Lübeck, *Verfahren zum Verzinnen teilweise emaillierter Metallgeschirre und Gegenstände.* Die Gegenstände werden zunächst emailliert, z. B. bei Kochgeschirren innen, und die emaillierten Teile sodann mit einer dehnbaren Schutzdecke von geringem Wärmeleitungsvermögen versehen, welche das Email während des Beizens und Reinigens der zu verzinnenden Teile vor einer Beschädigung und während des nun folgenden Verzinnens vor zu starker Erhitzung schützt. Die Schutzdecke, die wegen der Ausdehnung des Emails während des Verzinnens dehnbar sein muſs, besteht aus Infusorienerde oder fein geriebenem Asbest und einem Bindemittel, wie z. B. Harz oder Pech unter Zusatz von Fett. (Patentbl. **20.** 700. DRP. 103991. 14/5. 98.)

Leopold Pszczolka, Wien, und **R. M. Daelen**, Düsseldorf, *Verfahren zur Darstellung von Flufseisen aus Roheisen.* Das flüssige Roheisen gelangt aus dem Hochofen in eine Vorfrischbirne und wird in dieser mittels heifser Luft, z. B. Hochofengebläsewind, welcher entsprechend der jeweiligen Zusammensetzung des Roheisens zur Regelung des Frischprozesses kalte Luft zugemischt werden kann, vorgefrischt, wonach die Fertigstellung des Flufseisens oder Stahles im Herdofen erfolgt. (Patentbl. **20.** 694. DRP. 104576. 5/6. 98.)

Metallverbindungen. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Regenerierung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege.* Um Chroms. aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege wiederzugewinnen, benutzt man die Lsg. eines Chromoxydsalzes in der zugehörigen wässerigen S., z. B., von Chromsulfat in Schwefels., sowohl als Anoden- wie Kathodenfl., abwechselnd in der Weise, dafs das aus der jeweils entstandenen Chroms. nach der Benutzung in der Fabrikation zurückgebildete Chromoxyd nunmehr auf der Kathodenseite, die bisherige Kathodenfl. auf der Anodenseite Verwendung findet. (Patentbl. **20.** 552. DRP. 103860. 12/6. 98.)

George Benda u. frères, Paris, *Verfahren zur Darstellung eines Gerbmaterials für chromgares Leder.* Das Verfahren, ein Gerbmaterial für chromgares Leder herzustellen, beruht auf der Reduktion eines löslichen doppelt chromsauren Salzes mittels Glucose, Stärke etc. in Ggw. von so viel Salzs., dafs dieselbe unzureichend ist, die Verbindung Cr_2Cl_6 zu bilden. Es entsteht hauptsächlich das Chlorid $Cr_2(OH)_5Cl$ oder das molekulare Gemisch $Cr_2(OH)_6 + Cr_2(OH)_4Cl_2$. Das sonst ausfallende Chromoxydhydrat wird auf diese Weise in Lsg. erhalten. (Patentbl. **20.** 626. DRP. 104279. 5/5. 97.)

Alkalien. **Ugo Alvisi**, Rom, *Verfahren zur Darstellung von Ammoniumperchlorat aus Natriumperchlorat und Ammoniumnitrat.* Nach Schlösing (Compt. rend. **73.** 1269) wird Ammoniumperchlorat durch Umsetzung von Natriumperchlorat mit Ammoniumchlorid gewonnen. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, dafs mit dem Ammoniumperchlorat zugleich Kochsalz niederfällt. Nach vorliegender Erfindung wird zur Umsetzung mit Natriumperchlorat das Ammoniumnitrat verwendet, wodurch die Verunreinigung des ausfallenden Ammoniumperchlorats durch fremde Salze vermieden wird. (Patentbl. **20.** 567. DRP. 103993. 10/6. 98.)

Jan Dekker, Wormerveer, Holland, *Verfahren zur Herstellung von Soda in kleinkrystallinischem Zustande.* Die der Krystallisation zu unterwerfende Sodalsg. wird in flachen Gefäfsen durch ein Rührwerk in beständiger Bewegung gehalten, während gleichzeitig kalte Luft aufgeblasen wird. Der Lösung giebt man zweckmäfsig eine Temperatur von 28—30°; die Krystallisation fängt bei 23° an. (Patentbl. **20.** 643. DRP. 104187. 29/10. 97.)

Erdalkalien. **Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud & Marnas**, Lyon, *Verfahren zur Herstellung von Baryt aus Carbonat in mit Papier ausgekleideten Schmelztiegeln.* Zur Herstellung von Baryt wird ein Gemisch von Baryumcarbonat und Kohlenstaub in Schmelztiegeln, welche im Innern mit Papier, Karton oder einer ähnlichen pflanzlichen Faserm. ausgekleidet sind, geglüht. Die Papierausfütterung hält den Baryt von der M. des Tiegels ab, und das erhaltene Produkt wird infolgedessen rein und ohne Verlust aus demselben entfernt. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens beruht darauf, daſs man ein und denselben Schmelztiegel öfters zur Zerlegung des Bariumsalzes benutzen kann. (Patentbl. **20**. 626. DRP. 104171. 27/11. 98.)

Thonwaren. **Anton Josef Freund**, Buckau b. **Magdeburg**, *Röhrentrockner.* (Patentbl. **20**. 644. DRP. 102953. 16/1. 98.)

Henry James Miller, Paris, *Verfahren zur Vorbereitung von künstlichen Zähnen zur Befestigung auf bildsamen Unterlagen.* Das Innere des künstlichen Zahnes wird mit einer bei niedriger Temperatur schmelzbaren Metallfüllung versehen, in welche mehrere Häkchen oder Stifte eingesetzt werden, die durch Schmelzen und Erstarrenlassen der Füllung fest mit dem künstlichen Zahn verbunden werden. Dieses Verfahren gestattet die Anbringung von mehreren Befestigungsstiften, da hier zur Füllung und zu den Stiften ein wohlfeiles Metall benutzt werden kann, vermeidet also die Nachteile des bisher üblichen, bei welchem nur zwei Platinstifte, wegen der Kostspieligkeit des Platins in die Porzellanmasse des Zahnes eingebrannt werden. (Patentbl. **20**. 559. DRP. 103428. 5/6. 97.)

Berliner Kunstdruck- und Verlagsanstalt vormals A. & C. Kaufmann, Berlin, *Vorrichtung zum gleichzeitigen und gleichmäſsigen Einbringen pulverförmiger Farbmassen in die Formkastenabteilungen bei Herstellung gemusterter Preſssteine.* (Patentbl. **20**. 605. DRP. 103445. 26/5. 97.)

Emil Sommerschuh, Prag, *Einrichtung zur Herstellung von Rauhungen an Pflastersteinen.* (Patentbl. **20**. 568. DRP. 103446. 19/7. 98.)

Moses Lipschitz, Tarnow, Galizien, *Ringofen für stetigen Betrieb.* Das Vorschmauchen des Brenngutes frisch beschickter Kammern wurde bei Ringöfen bisher gewöhnlich in der Weise ausgeführt, daſs die aus abgebrannten Kammern entnommene Hitze dem Brenngut unmittelbar zugeführt wurde. Da infolge dieser direkten Berührung die gebrannten Waren häufig fleckig waren, wird zur Erzielung reinerer Brennfarben bei dem neuen Ofen in der Weise geschmaucht, daſs sowohl die aufgespeicherte Hitze der abgebrannten Kammern als auch die Heizgase der in Vorglut befindlichen Kammern den zu schmauchenden Waren nicht direkt, sondern mittelbar zugeführt werden. (Patentbl. **20**. 643. DRP. 103520. 15/4. 97.)

Paul O. Krottnaurer, Chicago, *Cementbrennofen.* Zur Vermeidung des lästigen Festbackens der Cementmasse und der damit zusammenhängenden Betriebsstörung ist in der Längsaxe des Ofens ein Rohr angeordnet, welches durch ein damit in Verbindung stehendes Wasserreservoir mit W. gekühlt und gefüllt gehalten wird. Hierdurch wird der innere Kern des sich bildenden Cementklinkerzylinders gekühlt und eine leichte Führung der Cementmasse nach unten bewerkstelligt. Der Ofen ist unten durch einen eisernen Kegel abgeschlossen, durch welchen beim Aufstoſsen der zusammengebackenen Cementmasse ein Spalten und Zerkleinern derselben herbeigeführt wird.

Der sich in dem Wasserrohr bildende Wasserdampf wird in den Schornstein geführt, wo er zur Förderung des Zuges dient. (Patentbl. **20**. 585. DRP 103591. 31/7. 98.)

Peter Kleber, Mainz, *Verfahren, Kalksandziegel herzustellen.* Von den bekannten Verfahren, Kalksandsteine mittels Druckkessel u. überhitzten Wasserdampfes herzustellen, unterscheidet sich das neue Verf. vornehmlich dadurch, daſs der Kalk, zur Erzielung eines spezifisch schwereren Kalkhydrates und infolgedessen auch eines dichteren Steines als bisher, nicht vollständig, sondern nur zu einem Teilhydrat, etwa Halb-, Drittel- oder Viertelhydrat, gelöscht wird. Ein solches Teilhydrat wird durch die ganze M. hindurch schnell und gleichmäſsig dadurch erhalten, daſs man das aus ungelöschtem Kalkpulver, Sand und dergleichen bestehende Gemenge der Steinmasse mit verdünnter Salzsäure (etwa 5—10 %) ablöscht. (Patentbl. **20**. 568. DRP. 103777. 12/5. 97.)

Charles Graham, St. Petersburg, *Verfahren zur Herstellung feuerbeständiger biegsamer Platten aus Asbest.* Die Herstellung feuerbeständiger biegsamer Platten aus Asbest geschah bisher am besten dadurch, dafs man die Asbestm. in eine mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure versetzte Natriumsilikatlsg. tauchte, worauf eine Ausscheidung von Kiesels. in der Asbestm. erfolgte. Durch die Schwefel- oder Salzs. bildeten sich aber die betreffenden Alkalisalze, welche bald eine weitere Verwendung der Fl. verhinderten. Auch eignete sich diese Fl. nicht für einen zur Erzielung gröfserer Wohlfeilheit notwendigen Zusatz von Kreide, Magnesia u. dergl. zum Asbest, da diese Beimischung durch die S. angegriffen wurde. Diese Übelstände werden dadurch beseitigt, dafs anstatt der S. Natriumbicarbonat verwendet und die Asbestmasse also in eine Mischung von Lsgg. von Bicarbonaten und Silikaten eingeführt wird. (Patentbl. **20**. 568. DRP. 103866. 18/9. 98.)

C. Behrends, Magdeburg-Sudenburg, *Kalkofen.* Bei dem bisher üblichen Abziehen des gebrannten Kalkes aus den Kalköfen war es nicht zu vermeiden, dafs sich der Inhalt häufig an den Ofenwänden festbrannte, wodurch unangenehme Betriebsstörungen herbeigeführt wurden. Diese Übelstände werden dadurch beseitigt, dafs dem Ofen nicht wie bisher in bestimmten Zeitabschnitten, sondern durch eine unterhalb der Ofenöffnung aufgestellte Transportvorrichtung kontinuierlich ein nach Belieben einzustellendes Quantum Kalk entnommen wird, so dafs der übrige Inhalt des Ofens fortwährend gleichmäfsig und entsprechend nachfällt u. somit ein Festbrennen des Kalkes vermieden wird. (Patentbl. **20**. 623. DRP. 103994. 2/12. 98.)

Hermann Diesener, Charlottenburg, *Ringofen mit Heizwänden.* Bisher war es bei Ringöfen mit Heizwänden nicht möglich, die Ein- od. Ausschaltung einzelner Kammern während des Betriebes zu bewirken. Durch vorliegende Erfindung werden diese Mifsstände in einfacher Weise dadurch beseitigt, dafs unterhalb der Sohle in sich zurückkehrende Kanäle, welche mit den Heizwänden und den Abzugskanälen der Kammern in Verbindung stehen, durch Schieber derartig abschliefsbar angeordnet sind, dafs die Heizgase und die vorgewärmte Verbrennungsluft unter Ausschaltung benachbarter Kammern ferner liegenden Verbrauchsstellen im Ringkanal zugeführt werden können. (Patentbl. **20**. 708. DRP. 104113. 21/9. 98.)

Franz Gustav Kleinsteuber, Pankow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer feuerfesten, nicht efflorierenden Anstrich- und Ausgufsmasse.* Die bisher durch Mischung von Wasserglas mit feuerfesten Füllkörpern, wie Asbest, Glimmer u. dergl., hergestellten feuerfesten Anstrich- u. Ausgufsmm. leiden unter dem Übelstande, dafs sie von geringer Wetterfestigkeit sind und nach einiger Zeit efflorieren. Dieser Übelstand wird dadurch beseitigt, dafs man solchen Massen vor der Anwendung geringe Mengen von Tannin u. Alaun zusetzt. (Patentbl. **20**. 643. DRP. 104192. 28/10. 97.)

Moritz Rauschenbusch, Friedrichsthal, *Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen Rohmaterials für Asphaltstampfarbeiten.* Bei dem natürlichen Asphaltstein, welcher aus kohlensaurem Kalk und reinem Bitumen besteht, ist jedes Molekül Kalk von Bitumen gleichmäfsig umhüllt. Bei den bisher gemachten Versuchen, den natürlichen Asphaltstein durch ein künstliches Produkt zu ersetzen, hat es sich gezeigt, dafs selbst bei der weitgehendsten mechanischen Zertrümmerung des zur Verwendung kommenden kohlensauren Kalkes eine genügend gleichmäfsige Umhüllung der Kalkpartikel durch Bitumen nicht erreicht, und somit kein befriedigendes Resultat erzielt wurde. Diesem Übelstand wird nach vorliegendem Verfahren dadurch abgeholfen, dafs der kohlensaure Kalk nicht in natürlichem Zustande als Kalkstein- oder Kreidepulver zur Verwendung kommt, sondern auf chemischem Wege erzugt und dann mit Bitumen innig vermischt wird. (Patentbl. **20**. 644. DRP. 104194. 17/2. 98.)

Karl Thomann, Halle a. S., *Vorrichtung zum Abrunden der vorderen Ecken der Cementdachplatten.* (Patentbl. **20**. 670. DRP. 104195. 5/5. 98.)

Hugo Bröel, Halle i. W., *Vorrichtung zur Gewinnung von vollständig abgelöschtem und gereinigtem Kalkmehl für die Herstellung von Kalsandsteinen.* (Patentbl. **20**. 670. DRP. 104197. 18/6. 98.)

John Willis Hayward, Cleveland, *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Asphalt.* Zur Herstellung von künstlichem Asphalt wird gemahlener Kalkstein oder

ein gleichartiger Stoff im passenden Verhältnis mit Petroleumrückständen gemischt, dieses Gemisch zweckmäſsig in einer rotierenden Retorte auf die nötige Temperatur erhitzt und während der Erhitzung mittels Druckluft, welche ozonisiert sein kann, schnell und wirksam oxydiert. (Patentbl. **20.** 670. DRP. 104198. 14/9. 98.)

La Société anonyme des Faïenceries de Creil et Monterau und **Ernest Gabriel Faugeron**, Monterau, Frankreich, *Kanalofen zum Brennen von Thonwaren.* Der Kanalofen besteht aus einem Tunnel, in welchem mittels einer etwa in der Mitte angebrachten Feuerung, deren Verbrennungsgase die eine Hälfte des Tunnels durchstreichen und in den am Eingange des Ofens befindlichen Schornstein abziehen, während die zum Speisen der Feuerung dienende Verbrennungsluft vom Ausgange her durch die andere Hälfte des Tunnels gezogen wird, die auf Wagen kontinuierlich und in gleichbleibender, den Verbrennungsgasen entgegengesetzter Richtung durchgeführten getrockneten Thonwaren in der ersten Hälfte unter allmählich stärker werdender Erhitzung fertig gebrannt und in der anderen Hälfte durch Abgebung ihrer Wärme an die durchziehende Verbrennungsluft mehr u. mehr abgekühlt werden. Zur besseren Ausnutzung der Wärme und gleichmäſsigen Erhitzung und Abkühlung der Waren ist einerseits das Tunnelgewölbe auf seiner Länge mit flacher gestalteten Stellen versehen, an denen die auf den Wagen stehenden senkrechten Scheidewände den Querschnitt des Tunnels fast vollkommen ausfüllen, so daſs die Gase über die genannten Scheidewände nur in den Teilen des Tunnels weggehen können, wo das Gewölbe nicht gedrückt ist, andererseits sind in dem Tunnel wagerechte Kanäle angeordnet, durch welche die Gase und Luft an den gedrückten Stellen des Tunnels durchstreichen müssen, so daſs infolge beider Einrichtungen sowohl die Feuergase als auch die sich auf ihrem Wege an den gebrannten Waren mehr und mehr erhitzende Verbrennungsluft den Ofen und die Waren in schlangenförmigem Wege durchziehen. Zwecks geeigneter Abziehung der Gase in den Schornstein und zur bestmöglichen Vermeidung von Lufteintritt in den Tunneleingang ist dieser als Muffel ausgebildet, wobei sich die Drückung der Gewölbe über mehrere Scheidewände der Wagen erstreckt (Patentbl. **20.** 689. DRP. 104241. 8/4. 98.)

Gebr. Baumann, Altripp, Rheinpfalz, *Ringofen mit breitem Brennraum zur Massenfabrikation.* (Patentbl. **20.** 671. DRP. 104242. 29/7. 98.)

Glas. **Paul Theodor Sievert**, Dresden, *Verfahren zur Herstellung von im Auswalzvorgange hergestellten verzierten Glastafeln.* Der zur Ausbreitung der flüssigen Glasm. zu einer Tafel dienenden Walze folgt eine zweite Walze, welche die auf ihrer Umfläche oder auf einer Fläche aus leicht verbrennbarem Stoff (Papier) befestigte, gepulverte oder gekörnte Glasm. mit der noch plastischen Glasm. behufs ihrer Verzierung vereinigt. Das Papier verbrennt im Augenblicke des Einpressens. (Patentbl. **20.** 682. DRP. 103515. 4/12. 97.)

Paul Theodor Sievert, Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Glastafeln mit Metallüberzug.* Nach bekanntem Verf. wird zunächst eine Glastafel mit flüssigem Metall überzogen und sodann die hocherhitzte Glasmetalltafel zwischen gekühlten Platten stark gepreſst, wodurch eine sehr innige Vereinigung von Glas und Metall erreicht wird. Die Herstellung der Glasmetalltafeln erfolgt zweckmäſsig in der Weise, daſs auf eine erhitzte Glasplatte flüssiges Metall aufgegossen oder eine vorgewärmte Metallplatte aufgelegt wird, die dann durch die Hitze des Glases zum Schmelzen gebracht wird. (Patentbl. **20.** 682. DRP. 103586. 25/12. 97.)

Henry Joseph Colburn u. Michael Joseph Owens, Toledo, Grafschaft Lucas, V. St. A., *Glasblasmaschine.* (Patentbl. **20.** 596. DRP. 102753. 24/11. 97.)

Schluſs der Redaktion: den 9. Okt. 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 18. 1. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Wilhelm Vaubel, *Neutralisationswärme und elektrolytische Dissociation.* Die Neutralisationswärme starker Basen bei der Sättigung mit starken SS., nur eine Vereinigung der Ionen OH und H bedeutend, ist, wie Thomsen gefunden hat, eine annähernd konstante Gröfse und beträgt 137—138 k (k = 100 g-Cal.). Da starke Basen und SS. als nahezu vollständig elektrolytisch dissociiert anzusehen sind, findet eine Vereinigung von Metallion und Säureion nicht statt. Bei allen anderen Neutralisationen, bei denen die elektrolytische Dissociation = 0 ist, kann eigentlich nichts vor sich gehen, was Energie frei macht, da alsdann Neutralisationswärme auftreten müfste. Platner hat (Elektrochem. Ztschr. **5.** 201; C. **99.** I. 466) die Lösungswärmen einer gröfseren Zahl von Salzen berechnet, indem er annahm, dafs beim Lösen von Salzen in W. zunächst eine Spaltung in Base und S. eintrete, die Neutralisationswärme setzt er dann gleich der thatsächlich beobachteten, wobei die berechneten und gefundenen Zahlen überraschend gut übereinstimmten.

Bei Lsg. von Salzen hat man es mit folgenden Erscheinungen zu thun: 1. Vollständig elektrolytisch dissociierte Salze haben sich nach folgendem Vorgang gebildet:

$$\underbrace{M + OH} + \underbrace{Sre + H^{\cdot}} = \underbrace{M + Sre} + H_2O.$$

2. Unvollständig oder gar nicht elektrolytisch dissociierte Salze zeigen nachstehendes Bild:

$$a.\ \underbrace{M + OH} + \underbrace{Sre + H} = \underbrace{M + Sre} + H_2O.$$

b. MOH + SreH bestehen unverändert nebeneinander. Überwiegt hierbei die Stärke eines der Bestandteile, so liegt eine sogen. hydrolytische Dissociation mit folgenden Unterabteilungen vor: 3. Alkal. reagierende Salze enthalten in mehr oder minder überwiegender Menge das System $\underbrace{M + OH}$ + SreH. — 4. Sauer reagierende Salze enthalten in überwiegender Weise das System MOH + $\underbrace{Sre + H}$.

Es fragt sich nun, warum die Neutralisationswärme bei den elektrolytisch stark oder nahezu vollständig dissociierten Salzen 137—138 k und nicht 341 k ist, was der Vereinigung von OH und H, allerdings nicht im Ionenzustande, entsprechen würde nach der Gleichung:

$$H_2 + O = H_2O + 683\ k,$$

worin also eigentlich die elektrolytische Dissociation besteht? Vf. glaubt, diese Frage für die elektrolytische Dissociation in W. gel. zu haben. In früheren Mitteilungen (J. pr. Chem. **55.** 542; C. **97.** II. 467 und J. pr. Chem. **57.** 337; C. **98.** II. 252) hat Vf. gezeigt, dafs die Kraft, mit der die Moleküle, bezw. Komplexe derselben zusammengehalten werden, in direktem Verhältnis zu Atom-, bezw. Molekulargewicht stehen. Man erhält durch Multiplikation dieser Gewichte mit 1,122 die Anzahl Kalorien, die zur Überwindung der Anziehungskraft nötig sind. Für W. ergab sich ein Molekülkomplex $(H_2O)_6$, der durch Verdampfung mit Hilfe von 726 k in 6 Mol. H_2O zerlegt wird. Für 1 H_2O sind also 121 k nötig. Nach Vf.'s Meinung wirkt

nun auf diesen Molekülkomplex bei dem Vorgang der elektrolytischen Dissociation das Molekül MOH oder SreH in folgender Weise ein:

$$MOH + 6H_2O = M \cdot H_2O + OH \cdot 5H_2O \text{ und}$$
$$SreH + 6H_2O = Sre \cdot 5H_2O + H \cdot H_2O.$$

Bei der Neutralisation vereinigen sich alsdann:

$$OH \cdot 5H_2O + H \cdot H_2O = (H_2O)_6 + {}^1/_6(H_2O)_6.$$

Die thermischen Vorgänge sind hierbei positiv:

$$(H_2O)_5 \cdot H_2O = 121{,}3\ k,\ {}^1/_6(H_2O)_6 = 121{,}3\ k;\ H \cdot OH = 20{,}2\ k.$$
Negativ: H von H_2O = 21,32 k; OH von $5H_2O$ = 120,05 k.

Die Differenz beider ist 121,1 k, die statt 137—138 k verbliebe. Hiermit wird die bei der Neutralisation stattfindende Trennung von H von H_2O als sehr wenig ins Gewicht fallend anzusehen sein, so dafs für die betreffenden Kalorien der Wert 0 eingesetzt werden kann. Es ergiebt sich in diesem Falle die Neutralisationswärme 142,4 k, eine Zahl, die mit der zumeist beobachteten 137—138 k gut übereinstimmt.

Weiter mufs bei der Neutralisation die elektrische Ladung der OH- u. H-Ionen auf die Metall- u. Säureionen übergehen, demgemäfs die zur Zers. von Salzen nötige Spannung die der entsprechenden SS. und Basen übersteigen, was in der That der Fall ist. Nach Unterss. von Le Blanc (Z. physik. Ch. **8**. 299; C. **91**. II. 739) zeigen die meisten SS. u. Basen einen Zersetzungspunkt, der bei 1,67—1,68 Vol. liegt, die Salze der Alkalien und Erdalkalien, die von stark dissociierten SS. stammen, den Zersetzungspunkt 2,20 Vol. Die Ladung der Ionen des Salzes hat infolge der Neutralisation also um 0,53 Vol. zugenommen.

Glaser hat nun (Z. f. Elektrochemie **4**. 373; C. **98**. I. 873) gefunden, dafs Zersetzungspunkte des W. liegen bei 0,59 Vol., 1,08 Vol., der Hauptpunkt bei 2,67 Vol. Dies ist so zu erklären, dafs zur Abscheidung des Sauerstoffs 0,59 Vol., zu der des Wasserstoffs 1,08 Vol. nötig sind. Beide zusammen geben den für SS. und Basen gemeinsamen Wert 1,67 Vol. Der Wert 0,59 stimmt aber mit dem oben erhaltenen Wert 0,53 genügend überein.

Weiter bedarf nach Faraday's Gesetz jedes elektrochemische Äquivalent in Grammen zu seiner Abscheidung 96540 Cb, was für die Wasserzerlegung, also Abscheidung von 1 g H und 8 g O eine Wärmemenge von 777,22 k ergiebt, bei dem Zersetzungspunkt 0,59 Vol. eine Wärmemenge von 274,59 k, bei dem Zersetzungspunkt 1,08 eine solche von 502,63 k. Vf. betrachtet zunächst nur den Zersetzungspunkt 0,59 Vol. näher. Die Gröfse 274,59 k läfst sich so erklären, dafs für die B. eines Grammmoleküls W. 683 k frei werden. Von diesen kommen auf die eigentliche B. von W. aus den Ionen O und H_2 nur 683—121—21 = 541 k. Hierin entsprechen die 21 k der die Moleküle zusammenhaltenden Kraft, die 121 k werden durch B. des fl. Wassermoleküls $(H_2O)_6$ frei. Die 541 k sind also der Wert, der auf die elektrischen Ladungen der Bestandteile des H_2O-Moleküls entfällt. Die Hälfte, 271 k, ist annähernd gleich dem oben für 0,59 Vol. erhaltenen Wert statt 274,5.

Vf. sieht in diesem Resultat eine Bestätigung der aus seiner Theorie gezogenen Folgerungen, dafs die chemische Affinität sich aus mindestens zwei Komponenten zusammensetzt, einmal aus der durch die Gewichtsverhältnisse sich ergebenden Anziehungskraft, dann aus der elektrischen Ladung. Für die elektrolytische Dissociation erklärt sich hieraus die Konstanz der Neutralisationswärme, die Differenz zwischen Zersetzungsspannung der wasserzersetzenden Salze u. SS. und die Gröfse derselben, sowie die sich hieraus ergebenden Folgerungen hinsichtlich der chemischen Affinität. (Chem.-Ztg. **23**. 764—65. 20/9.) Woy.

Anorganische Chemie.

Arnold Nabl, *Über die unterschweflige (hydroschweflige) Säure.* Für die Einw. der schwefligen S. auf Zink stellte SCHÜTZENBERGER die Formel:

$$Z + 2SO_2 + H_2O = ZnSO_3 + H_2SO_2$$

auf, während BERNTHSEN diese Rk. folgendermaßen formulierte:

$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4.$$

Unter vollständigem Ausschluß von W. verfuhr Vf. in folgender Weise: In einen mit absol. A. (mehrfach über Na destilliert) und Zn gefüllten Kolben wird trockene SO_2 eingeleitet unter Abschluß der Luft und Kühlung des Kolbens. Nach der Sättigung bleibt der gut verkorkte Kolben stehen. Nach einer halben Stunde scheidet sich ein Nd. aus. Mit Unterbrechungen von einem Tage wird dieses Einleiten von SO_2 wiederholt. Nach dem Abfiltrieren scheiden sich dann aus dem Filtrat watteähnliche Krystalle rhombischen Systems, a : b : c = 1 : 0,9827 : 0,5596, aus. Das in A. unl. Prod. ist nicht einheitlich. Das alkohollösliche Prod. kann kein Krystallw. enthalten, wohl aber Krystallalkohol, den es im Vakuum verliert. Die Analyse ergiebt die Formel ZnS_2O_4, und damit wird die BERNTHSEN'sche Gleichung bestätigt. (Monatshefte f. Chemie **20**. 679—84. 9/10. [6/7.*] Wien. Univ.-Lab. von Prof. LIPPMANN.) HESSE.

Georges Lemoine, *Einwirkung des Magnesiums und des Aluminiums auf ihre Salzlösungen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 802—7. 5/10. — C. **99**. II. 516.) HESSE.

Georges Viard, *Zersetzung des Monomanganophosphats.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 807—11. 5/10. Polytechnische Schule. — C. **99**. II. 583.) HESSE.

R. Engel, *Über das Kupferhypophosphit und seine Zersetzung durch gefälltes Palladium.* Die Leichtigkeit, mit welcher die unterphosphorige S. Kupfersalze reduziert, ist zweifellos die Ursache, weshalb man das Kupferhypophosphit bis jetzt nicht erhalten hat. Zur Darst. dieser Verb. fällt Vf. eine Lsg. von Kupfersulfat mit einer Bariumhypophosphitlsg., wobei vorteilhaft ein Überschuß des Cu-Sulfates vorhanden ist. Das $BaSO_4$ wird abfiltriert, die Lsg. des Kupferhyposulfits auf eine Konzentration von ca. 10% gebracht und dann das Salz mit absol. A. gefällt. Das so gewonnene Kupferhypophosphit, $Cu(PO_2H_2)_2$, ist weiß, frei von Krystallw. und kann mehrere Tage ohne Veränderung aufbewahrt werden. Beim Erhitzen des trockenen Salzes auf 90° explodiert es plötzlich unter Entw. von Phosphorwasserstoff.

Palladium, welches aus der Lsg. seines Chlorids mittels unterphosphoriger S. ausgefällt ist, hat die Eigenschaft, eine unbegrenzte Menge Bariumhypophosphit zu Phosphit zu oxydieren, wobei sich Wasserstoff entwickelt. Diese Rk. ist ein schöner *Vorlesungsversuch*, um die Wirkung von sogen. Kontaktsubstanzen darzulegen. Palladium zers. auch Kupferhypophosphit in der Kälte. Hierbei wird Cu ausgefällt, H entwickelt und phosphorige S. gebildet. Das Palladium bewirkt also gleichzeitig eine Oxydation und eine Reduktion nach der Gleichung:

$$(PO_2H_2)_2Cu + 2H_2O = Cu + 2H_2PO_3 + H_4.$$

Durch genaue Bestimmung der Reaktionsprodukte hat Vf. bewiesen, daß diese Zers. nach der Theorie der obigen Gleichung verläuft. Bemerkenswert ist, daß kein Kupferhydrür entsteht. Das gefällte Cu enthält keine nennenswerten Mengen Phosphor.

Beim Erhitzen einer Kupferhypophosphitlsg. entsteht dagegen ein brauner Nd. von Kupferhydrür, welches sich schnell in Cu und H zers. Die im Anfange sehr

heftige Wasserstoffentw. setzt sich langsam längere Zeit bei 100° fort. Man kann leicht die zwei Phasen der Rk. unterscheiden: In der ersten Phase wird Cu ausgefällt und genau die Hälfte des Wasserstoffs entwickelt, welche Palladium aus einer gleichen Menge Kupferhypophosphit frei machen würde. Die Zers. des Salzes wird durch die Gleichung:

$$(PO_2H_2)_2Cu + H_2O = Cu + H_2O + H_3PO_3 + H_3PO_2$$

dargelegt. In der Fl. befindet sich dann noch unterphosphorige S., welche durch ihre reduzierende Wirkung auf Kupfersulfat nachgewiesen werden kann.

In der zweiten Phase bewirkt das gefällte Kupfer langsam bei 100° die Oxydation der verbleibenden unterphosphorigen S., wie Palladium es in der Kälte und schneller thut. — Gefälltes, mit unterphosphoriger S. versetztes Palladium fällt unter Entw. von H nicht nur Cu-Salze, sondern auch Bi- und Sb-Salze. Bei Zinn- und Bleisalzen findet Ausfällung von Sn und Pb statt, ohne dafs H entwickelt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 518—20. [2/10.*].) Hesse.

Ed. Defacqz, *Über zwei Wolframchlorobromide.* Läfst man 10—15 ccm flüssigen Bromwasserstoff auf 5 g Wolframhexachlorid bei 60—70° (Rohr) einwirken, so erhält man das *Wolframchlorobromid*, $WCl_6 \cdot 3WBr_6$, olivgrüne Krystalle, F. 232°, l. in absolutem A. mit ponceauroter Farbe, l. in wasserfreiem Ä., Bzl., Glycerin, CS_2, in w. CCl_4, unl. in Terpentinöl. An der Luft zieht das Wolframchlorobromid W. an, wobei schliefslich eine dicke, gelbgrüne Paste von unvollständig oxydierter Wolframs. entsteht. Bei Einw. von W. wird das Chlorobromid unter B. eines gelbgrünen Nd. von Wolframs., HCl und HBr zers. Wasserstoff wirkt bei 200° reduzierend ein, über 200° bewirkt Chlor Abspaltung von Br, O bildet zuerst Oxychloride u. Oxybromide, dann Wolframs. — 40%ige Fluorwasserstoffs. löst das Chlorobromid vollständig auf, HCl bewirkt einen geringen Nd. von Wolframs., HBr giebt bei 200° ein Pentabromid, HJ bei 350° ein Dijodid. Schmelzende und gel. Alkalien wirken lebhaft auf Wolframchlorojodid ein.

Läfst man die flüssige HBr bei 15° auf Wolframhexachlorid einwirken, so entsteht das *Wolframchlorobromid*, $WCl_6 \cdot WBr_6$, olivgrüne Krystalle von ähnlichen Eigenschaften, wie das obige Chlorobromid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 515 bis 517. [2/10.*] Lab. von Moissan.) Hesse.

Organische Chemie.

A. Daniel und **P. Pierron**, *Verhältnis der spezifischen Wärmen bei einigen gesättigten Kohlenwasserstoffen.* Die Vff. haben das Verhältnis der spezifischen Wärme bei konstantem Druck zu der spezifischen Wärme bei konstantem Volum $\left[\frac{C}{c}\right]$ nach der Methode von Clément und Desormes und nach der Methode von Kundt bestimmt und sind zu folgenden Resultaten gelangt: *Äthan* (Methode Clément und Desormes) $\frac{C}{c} = 1{,}213$, nach der Methode von Kundt $\frac{C}{c} = 1{,}225$, *Propan* (Kundt) $\frac{C}{c} = 1{,}153$, *Isobutan* (Kundt) $\frac{C}{c} = 1{,}108$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 801. 5/10.) Hesse.

Mouneyrat, *Einwirkung von Brom auf Isobutylbromid in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 811—15. 5/10. — C. **99**. II. 475.) Hesse.

Jean Billitzer, *Über die Affinitätsgröfsen gesättigter Fettsäuren.* Um den Einflufs der Gruppierung der Atome im Molekül auf die Stärke und das Verhalten der SS. zu studieren, hat Vf. von einigen reinen Fettss. die elektrische Leitfähigkeit bebestimmt. Die hierbei ermittelten Werte für die Dissociationskonstante waren folgende: *n-Valeriansäure*, Kp. 186°, D_{25}. 0,9379, K = 0,00161. — *Isovaleriansäure*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Kp. 176°, D_{25}. 0,926, K = 0,00173. — *Methyläthylessigsäure*, $(C_2H_5)(CH_3)CH \cdot CO_2H$. Kp. 177°, D_{25}. 0,9433, K = 0,00168. — *Trimethylessigsäure*, $(CH_3)_3C \cdot CO_2H$, K = 0,000978. — Die Verschiedenheiten des Verhältnisses der Konstanten der Valerianss. (vgl. untenstehende Tabelle) war nicht zu erwarten, ist auch nicht aus der Höhe des Kp., noch aus der Gröfse des spezifischen Volums zu erklären. Die Löslichkeit der SS. entsprechen der Leitfähigkeit. Die Konstanten für die Zuckerinversion der vier Valerianss. stehen in einem analogen Verhältnis, wie die Leitfähigkeitskonstanten (s. u.), nämlich in dem Verhältnis 1 : 1,15 : 1,08 : 0,65.

n-Buttersäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, K=0,00154. — *Isobuttersäure*, $(CH_3)_2CH \cdot CO_2H$, K = 0,00162. (Verhältnis s. unten). — *n Capronsäure*, K = 0,00146. — *Isobutylessigsäure*, K = 0,00153. — *Diäthylessigsäure*, $(C_2H_5)_2CH \cdot CO_2H$, K = 0,00203. — *Dimethyläthylessigsäure*, $(CH_3)_2(C_2H_5)C \cdot CO_2H$, K = 0,000957.

In der folgenden Tabelle ist das Verhältnis der Dissociationskonstanten zusammengestellt:

Säuren:

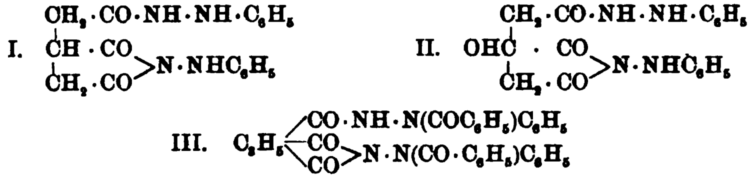
	$-CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	$>CH \cdot CO_2H$	$>CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	$\geqslant C.CO_2H$
n-Buttersäure	1	—	—	—
Isobuttersäure	—	1,052	—	—
n-Valeriansäure	1	—	—	—
Isovaleriansäure	—	—	1,0685	—
Methyläthylessigsäure . .	—	1,0435	—	—
Trimethylessigsäure . . .	—	—	—	0,58215
n-Capronsäure	1	—	—	—
Isobutylessigsäure . . .	—	—	1,05	—
Diäthylessigsäure	—	1,39	—	—
Dimethyläthylessigsäure .	—	—	—	0,656

Hiernach scheint die Leitfähigkeit einer S. durch die Annäherung von H-Atomen zur COOH-Gruppe begünstigt zu werden. Weitere Messungen müssen zeigen, ob diese Regelmäfsigkeit allgemeiner ist. (Monatshefte f. Chemie **20**. 666—78. 9/10. [6/7.*] Wien. Univ.-Lab. von Prof. Lieben.) Hesse.

Fritz Ornstein, *Über den Wassergehalt der Calcium- und Bariumsalze der Methyl-2-pentansäure-5.* Eine gesättigte Lsg. des Ca-Salzes der Methyl-2-pentans. wurde mit einem Überschufs des Salzes bei einer bestimmten Temperatur geschüttelt. Das bei dieser Temperatur gewonnene Filtrat ergab ein Salz, welches schnell abgeprefst und analysiert wurde. Es zeigte sich, dafs das Ca-Salz bei 0° und 13° 5 Mol. Krystallw., bei 20°, 40° und 52° 3½ Mol. Krystallw. und bei 80° 2 Mol. Krystallw. enthält. Die Löslichkeitskurve des isocapronsauren Ca ist also zwischen 0° und 80° aus 3 Tln. zusammengesetzt, welche sich auf die drei Salze $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$, $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ und $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$ beziehen. — Bei den analogen Bestimmungen für das Ba-Salz bei 0°, 13°, 30°, 60° u. 80° ergab sich ein Gehalt von 4, 4, 3, 2½ und 2 Mol. H_2O, so dafs die Löslichkeitskurve des Ba-Salzes sich aus 4 Tln. zusammensetzt, welche den vier Salzen $Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$, $Ba(C_6H_{11}O_2)_2$

$+ 3H_2O$, $Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + 2^1/_2 H_2O$ und $Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$ entsprechen. (Monatshefte für Chemie **20** 661—65. 9/10. [8/6*.] Wien. Univ.-Lab. von Prof. LIEBEN.)
HESSE.

C. Manuelli und **E. de Righi**, *Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Tricarballyl- und Citronensäure.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf dreibasische SS., wie die Tricarballyl- und Citronens., bilden sich die betreffenden Diphenylhydrazide, Tricarballyl- (I.) und Citryldiphenylhydrazid (II.), deren Konstitution durch ihre Benzoylderivate, resp. Reduktionsprodd. erwiesen wurde.



Experimenteller Teil. *Tricarballyldiphenylhydrazid*, $C_{18}H_{18}N_4O_3$. B. Beim dreistündigen Erhitzen von 5 g Tricarballyls. mit der theoretischen Menge (2 Mol.) Phenylhydrazin. Kleine, weiße Nadeln, F. 229—230°. Bei der Dest. mit Zinkstaub liefert es Pyrrol, das an seinen charakteristischen Rkk. und Derivaten, wie Jodol, erkannt wurde. *Dibenzoylderivat*, $C_{32}H_{26}N_4O_5$. B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das betreffende Diphenylhydrazid in einer n. Sodalsg. Amorphes Pulver, F. 140 bis 145°. Dasselbe Benzoylprod. erhielten Vff. bei Einw. von a-Benzoylphenylhydrazin auf Tricarballyls., und ergiebt sich daraus seine Konstitution (III.). Mit HNO_2 lieferte das Tricarballyldiphenylhydrazid ein *Dinitrosoderivat*, $C_{18}H_{16}N_6O_5$, aus Bzn. + Lg. mikroskopisch kleine, gelbbraune Krystalle. — Das *Phenylhydrazinsalz der Tricarballylsäure*, $C_{18}H_{24}N_4O_6$, entsteht beim Hinzufügen von Phenylhydrazin (2 Mol.) zu einer Lsg. der Tricarballyls. in möglichst wenig 95%ig. A. Sehr feine Tafeln, F. 180°, sll. in W. u. A., wl. in Bzn. u. Ä. — *Citryldiphenylhydrazid*, $C_{18}H_{18}N_4O_4$, kleine, weiße, glänzende Krystalle, F. 208°, bildet sich in analoger Weise wie das Tricarballylderivat und liefert beim Erhitzen in Eg. ein *Diacetylderivat*, $C_{22}H_{22}N_4O_6$, feine Krystalle, F. 138°, mit Benzoylchlorid ein *Dibenzoylderivat*, $C_{32}H_{26}N_4O_6$, amorphes, weißes Pulver, F. 129—130°, sll. in organischen Solvenzien, ferner ein *Mononitrosodibenzoylderivat*, $C_{32}H_{25}N_5O_7$, gelbliche M., F. 83—88°, sowie ein höchst unbeständiges *Dinitrosoderivat.* Vff. stellten noch dar durch Einw. von Phenylhydrazin auf die äther. Lsg. von Acetylcitronensäureanhydrid das entsprechende *Triphenylhydrazid*, $C_{26}H_{28}N_6O_5$, weiße M., F. 138°. Sein *Triacetylderivat*, $C_{32}H_{34}N_6O_8$, krystallisiert aus A. in kleinen, weißen Krystallen, F. 132°, l. in A., Essigester, unl. in Lg. — *Phenylhydrazinsalz der Citronensäure*, $C_{18}H_{26}O_8N_4 + H_2O$, aus verd. A. kleine, weiße Blättchen, F. 102°, giebt beim kurzen Erhitzen mit konz. H_2SO_4 die *p-Phenylhydrazinsulfonsäure*, $(C_6H_8N_2O_3S)_2 + H_2O$ von RICHTER und GALLINECK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 3172), aus W. gelbe Blättchen, F. 286°. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 148—61. 22/9. [Juli.] Chem. Univ.-Inst. Rom.)
ROTH.

H. Carette, *Über das Methylnonylketon.* Unter dem Namen Methylnonylketon hat man eine durch fraktionierte Dest. der Rautenessenz gewonnene Verb. beschrieben, die auch durch trockene Dest. von Calciumcapronat mit -acetat erhalten werden kann. Ein aus Rautenessenz des Handels hergestelltes Präparat diente dem Vf. zum Studium der Verb.; zur Reinigung derselben benutzte er Ammoniumdisulfit. Die Doppelverb. damit läßt sich durch Erhitzen wieder spalten. Das Methylnonylketon besitzt Kp_{766}. 226° (korr. 230,65°); Kp_{24}. liegt bei 121—122° (korr. 122—123°). — Das *Methylnonylketoxim*, aus gleichen Molekülen des Ketons und Hydroxylamins in der

Wärme bereitet und nach dem Binden der Salzs. durch Kaliumhydrat, mit W. u. A. gereinigt, ist unl. in W., ll. in A., Ä., Bzn., Chlf. und Toluol; F. 46°. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 255—57.) PROSKAUER.

C. Manuelli und **E. Ricca-Rosellini**, *Einwirkung der organischen Basen auf das Urethan.* Die Rk. zwischen Urethan und Aminen verläuft allgemein nach dem Schema:

$$CO(NH_2)(OC_2H_5) + 2NH_2\cdot R = CO(NH\cdot R)_2 + NH_3 + C_2H_5OH.$$

Die Vff. verfuhren bei ihren Verss. derart, daſs sie ein Gemisch von Urethan mit der berechneten Menge des betreffenden Amins einige Stunden, bis zur Entw. von NH_3-Dämpfen, am Rückfluſskühler erhitzten. Alle angewandten Basen, mit Ausnahme von o-Nitranilin und Nitrotoluidin-1,2,5, ergaben die entsprechenden s. Dialkylharnstoffe. Vff. weisen noch besonders darauf hin, wie in den halogenierten, resp. nitrierten Basen durch den Einfluſs der NO_2, resp. Cl-Gruppen der basische Charakter derselben und demzufolge auch ihre Reaktionsfähigkeit mit Urethan geschwächt, resp. aufgehoben wird. Besonders in o-Stellung zur NH_2-Gruppe macht sich die Wirkung der NO_2-, resp. Cl-Gruppen geltend.

Experimenteller Teil. *Diphenylharnstoff*, sehr lange, weiſse Nadeln, F. 236°, durch dreistündiges Erhitzen von 5 g Anilin mit der berechneten Menge Urethan auf 180°. *Di-m-bromphenylharnstoff*, $C_{13}H_{10}N_2Br_2O$, aus Bzn. kleine, weiſse Nadeln, F. 262°, wl. in Solvenzien (s. VITTENET, Bull. Soc. Chim. Paris **21**. 304; C. **99**. I. 931; II. 195. 429), bildet sich beim dreistündigen Erhitzen von 5 g Bromanilin mit 3 g Urethan auf 220° in fast theoretischer Ausbeute. — *Symmetrischer Di-o-chlorphenylharnstoff*, $C_{13}H_{10}N_2Cl_2O$, aus A. schöne, weiſse Nadeln, F. 238°, l. in W., Ä., wl. in Bzn. — *Symmetrischer Di-m-chlorphenylharnstoff*, $C_{13}H_{10}N_2Cl_2O$, aus A. schöne, weiſse Nadeln, F. 243°, unl. in W., swl. in Bzn. und Ä. — *Symmetrischer Di-p-chlorphenylharnstoff*, $C_{13}H_{10}N_2Cl_2O$, aus A. weiſse Nadeln, bei 275° sich zers. [nach BEILSTEIN und KURBATOW (LIEBIG's Ann. **176**. 50) bei 270° sich zersetzend, nach VITTENET (l. c.) bei 306—307° schm.]. — Während m-Chloranilin mit Urethan bei dreistündigem Erhitzen in theoretischer Ausbeute den entsprechenden Harnstoff lieferte, betrug die Ausbeute beim o-Chloranilin nur 30, beim p-Chloranilin nur 50% der Theorie, selbst beim längeren Erhitzen. In analoger Weise reagierte von den drei Nitroanilinen am leichtesten die m-Verb. unter B. von *symmetrischem Di-m-nitrophenylharnstoff*, $C_{13}H_{10}N_4O_5$, aus A. gelbliche, nadelförmige Krystalle, F. 235°, wl. in Ä.; auch das p-Nitranilin lieferte den *symmetrischen Di-p-nitrophenylharnstoff*, $C_{13}H_{10}N_4O_5$, gelbe, glänzende Nadeln, F. 312° unter Zers., in guter Ausbeute. Das o-Nitranilin dagegen lieſs sich mit Urethan, auch unter den verschiedensten Bedingungen, nicht in Rk. bringen, es blieb unverändert, resp. bildete sich aus dem Urethan durch Kondensation *Cyanursäure*, $C_3H_3O_3N_3 + 2H_2O$. Auch *1,2,5-Nitrotoluidin*, $C_6H_3(NH_2)^1(NO_2)^2(CH_3)^5$, reagierte nicht mit Urethan, während p-Toluidin den *Di-p-tolylharnstoff*, $C_{15}H_{14}N_2O$, aus A. dünne, weiſse Nadeln, F. 260°, Nitrotoluidin, 1,3,4 $C_6H_3(NH_2)^1(NO_2)^3(CH_3)^4$, den *symmetrischen Nitrotolylharnstoff*, 1,3,4·$CO[(NH)^1\cdot C_6H_3(CH_3)^4(NO_2)^3]_2$, aus Eg. dünne Nadeln, F. 245°, wl. in Ä. und Bzn., zl. in w. A. u. konz. Essigs., lieferte. — *Symmetrischer Dixylylharnstoff*, $C_{17}H_{20}N_2O$, aus A. leichte, weiſse Nadeln, F. 262°. — *Diheptylharnstoff*, $CO(NHC_7H_{15})_2$, aus A. kleine, weiſse Nadeln, F. 91°. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 124—36. 22/9. [29/8.].) ROTH.

C. Manuelli u. **E. Comanducci**, *Einwirkung primärer Amine auf die Urethane*, $CO(NHR)(OC_2H_5)$ (vgl. vorst. Ref.). Beim Erhitzen von Phenylurethan mit primären Aminen bilden sich die betreffenden α-β-substituierten Phenylharnstoffe:

$$CO(NH\cdot C_6H_5)(OC_2H_5) + NH_2\cdot R = CO(NH\cdot C_6H_5)(NH\cdot R) + C_2H_5OH.$$

Die aromatischen Amine, abgesehen von den Nitranilinen, lieferten dabei schon bei dreistündigem Erhitzen eine fast theoretische Ausbeute, Fettamine reagierten dagegen nur bei längerem Erhitzen u. mit geringerer Ausbeute. Ganz anders als auf Phenylurethan verlief die Einw. von Aminen auf Allylurethan, $CO(NH\cdot C_3H_5)(OC_2H_5)$, in diesem Falle wird auch die Gruppe $(NH\cdot C_3H_5)$ des Urethans durch das betreffende Amin substituiert. Vff. denken ihre Verss. noch auf andere, Fettradikale enthaltende Urethane auszudehnen.

Experimenteller Teil. I. Phenylurethan. Einw. von Anilin bei 160° [s. Wiln und Wischin (Liebig's Ann. **147**. 160)] lieferte *Diphenylharnstoff*, von p-Chloranilin bei 210—215° *Phenyl-p-chlorphenylharnstoff*, $C_{13}H_{11}ClN_2O$, aus A. weifse, nadelförmige Krystalle, F. 238°, von m-Bromanilin beim 7-stünd. Erhitzen auf 220 bis 230° *Phenyl-m-bromphenylharnstoff*, $C_{13}H_{11}BrN_2O$, aus A. dünne, weifse Nadeln, F. 235—236°, fast unl. in W., Ä., Bzn. In analoger Weise wurden erhalten: *Phenyl-o-nitrophenylharnstoff*, $C_{13}H_{11}N_3O_3$, aus A. lange Nadeln, F. 231—233°, *Phenyl-m-nitrophenylharnstoff*, $C_{13}H_{11}N_3O_3$, aus verd. A. sehr dünne, strohgelbe Nadeln, F. 197—198°, *Phenyl-p-tolylharnstoff*, $C_{14}H_{14}N_2O$, aus A. weifse, glänzende, lange Krystalle, F. 259—260°, wl. in k. Bzn., k. Ä. und k. A., *Phenyl-m-xylylharnstoff*, $C_{15}H_{16}N_2O$, aus A. sehr feine, glänzende, weifse, nadelförmige Krystalle, F. 242 bis 243°, swl. in W. und Ä., l. in Essigs., *Phenyl-α-naphtylharnstoff*, $C_{17}H_{14}N_2O$, aus A. sehr feine, seidenglänzende, weifse Nadeln, bei 274° sich schwärzend, bei 277—278° schm., *Phenylpiperidylharnstoff*, $C_{12}H_{16}N_2O$, aus A. kleine, längliche Prismen, F. 158 bis 159°, und *Phenylamylharnstoff*, $C_{12}H_{18}N_2O$, aus verd. A. dünne, weifse Prismen, F. 238°, wl. in Ä., swl. in Bzn. und Essigs., zl. in w. Essigäther.

II. Allylurethan. Darstellung des Allylurethans, $CO(NH\cdot C_3H_5)\cdot(OC_2H_5)$. 50 g Allylamin in etwa $^1/_2$ l wasserfreiem Ä. wurden am Rückflufskühler unter Wasserkühlung tropfenweise mit 47 g Chlorkohlensäureäther versetzt. Farblose Fl, D°. 1,004, $Kp_{757,37}$. 194,5°. Beim Erhitzen mit Anilin lieferte es *Diphenylharnstoff*, mit Heptylamin *symmetrischen Diheptylharnstoff*. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 136—48. 22/9. [29/8.] Chem. Univ.-Inst. Rom.) Roth.

H. C. Harold Carpenter und **William H. Perkin jun.**, *Die Einwirkung von Äthylendibromid u. Trimethylendibromid auf die Natriumsalze des Cyanessigsäureäthylesters.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 36.) Darst. des *Cyantrimethylencarbonsäureesters*. 5 g Natrium werden in 70 g absol. A. gel. u. nach dem Erkalten 25 g Cyanessigester zugesetzt. Nach Zusatz von 25 g Äthylendibromid wird bis zum Beginn der Rk. am Rückflufskühler erhitzt. Die freie *Cyantrimethylencarbonsäure* wird aus Ä.-PAe. umkrystallisiert. F. 149°, sll. in W. Mit Eisenchlorid giebt die Lsg. des Ammoniumsalzes einen braunen Nd., der sich beim Erwärmen l. Beim Kochen scheidet sich wieder ein brauner Nd. aus, der nun unl. ist. Silbersalz, $C_5H_4NO_2Ag$. Glänzende Prismen durch freiwilliges Verdunsten der wss. Lösung. Bariumsalz, $(C_5H_4NO_2)_2Ba + {}^1/_2H_2O$. Zu prismatischen Krystallen erstarrender Sirup beim Verdampfen der wss. Lsg. Bei der Einwirkung von Äthylenbromid auf Natriumcyanessigester entsteht als Nebenprod., welches bei der Wasserdampfdest. zurückbleibt, *α-δ-Dicyanvaleriansäureester*, $CN\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot COOC_2H_5$. (Im kurzen Ref. als unaufgeklärte Verb. vom F. 119° angegeben.) Zu seiner Darst. suspendiert man 59 g Natriumcyanessigester in 140 g A. und erhitzt in einer Druckflasche mit 41 g Äthylenbromid 5 Stdn. auf 100°. Farblose Krystalle aus A.-PAe., F. 119,5°. Das im kurzen Ref. angegebene Nebenprod. vom F. 95—96° erwies sich als unrein und identisch mit dem von 119,5°. Behandelt man den Ester mit k. methylalkoh. Kalilauge, so liefert er in guter Ausbeute Adipins.

Cyantetramethylencarbonsäure ist l. in W., Ä., Chlf. und Bzl. Gegen Eisenchlorid verhält sich die Lsg. des Ammoniumsalzes analog der Cyantrimethylencarbon-

säure. Analog verhalten sich auch das Silbersalz, $C_6H_8NO_2Ag$, und Bariumsalz, $(C_6H_8NO_2)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$. Das zur Identifizierung von *Tetramethylendicarbonsäure* benutzte Bleisalz enthält 1 Mol. W.; verliert dieses aber, entgegen früheren Angaben, schon im Vakuum über Schwefels. Erhitzt man Cyantetramethylencarbonsäure in kleinen Portionen im Metallbad, so entweicht bei 160° CO_2, und bei 190° destilliert *Cyantetramethylen*, $\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2\cdot CH\cdot CN \end{matrix}$, das jedoch zur Reindarst. noch mehrmals destilliert werden mufs. Kp_{760}. 148—149°. Farblose, bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, die beim Kochen mit Kalilauge Tetramethylencarbons. liefert. Auch bei der Darst. des Cyantetramethylencarbonsäureester entsteht ein mit Wasserdampf unflüchtiges Nebenprod. Dasselbe, ein dickes Öl, ist wahrscheinlich *α-α₁-Dicyanpimelinsäureester*, da es beim Verseifen mit Kalilauge und Erhitzen des entstehenden Prod. bis zur Beendigung der CO_2-Entw. Pimelins. liefert. (J. Chem. Soc. London **75**. 921 bis 934. Oktober. Manchester. Owens College.) POSNER.

Albert Morel, *Reaktionen der Chlorkohlensäureester der Phenole (Phenylchlorocarbonate.* Zum Vergleich der Phenylchlorocarbonate (S. 288. 527) mit den Säurechloriden, bezw. Alkylchloriden hat Vf. verschiedene Reagenzien auf dieselben einwirken lassen. Bei Einw. von W. entstehen nicht Verbb. der Formel $CO<^{OH}_{OR}$, sondern es findet eine Spaltung des Mol. nach der Gleichung:

$$2CO<^{Cl}_{OR} = CO<^{Cl}_{Cl} + CO<^{OR}_{OR}$$

statt. Diese Rk. findet in der Wärme schnell, in der Kälte langsam statt. Mit Alkalien reagieren die Chlorocarbonate sehr lebhaft unter B. von $COCl_2$ und Alkylcarbonaten. Analog wirken Salzlsgg. wie Bleiacetat, Silbernitrat etc. Alkohole reagieren in der Kälte nicht mit Phenylchlorcarbonaten. Beim Erhitzen entstehen die dem angewandten A. und Ester entsprechenden gemischten Ester.

Darstellung gemischter Alkylphenylkohlensäureester. Erhitzt man Phenylchlorocarbonat mit Alkoholen, so ist die Temperatur, bei welcher die gemischten Ester unter Entw. von HCl entstehen, eine verschieden hohe. Methylalkohol wirkt bei 66°, Äthylalkohol bei 78°, Propylalkohol bei 90°, Butylalkohol bei 103°, Heptylalkohol bei 142°, Oktylalkohol bei 155°, Benzylalkohol bei 160°, Isopropylalkohol bei 86°, Isobutylalkohol bei 99°, Amylalkohol bei 111° und Allylalkohol bei 92° ein. Durch Erhitzen der betreffenden Chlorkohlensäureester mit Alkoholen wurden die folgenden gemischten Ester gewonnen: *Phenyl-n-butylcarbonat*, $C_4H_9O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_5$, farblose Fl., Kp_{25}. 129—130°, D_0. 1,0507, n_D = 1,47951. — *Phenyl-n-heptylcarbonat*, $C_7H_{15}O\cdot CO\cdot OC_6H_5$, farblose Fl., Kp_{25}. 136°, D_0. 1,0465, n_D = 1,47812. — *Phenyl-n-oktylcarbonat*, $C_8H_{17}O\cdot CO\cdot OC_6H_5$, Kp_{30}. 145°, D_0. 1,0432, n_D = 1,47647. — *Phenylcaprylcarbonat*, $C_8H_{17}O\cdot CO\cdot OC_6H_5$, Kp_{30}. 142—145°, D_0. 1,0492, n_D = 1,48224. — *Phenylbenzylcarbonat*, $C_6H_5\cdot CH_2O\cdot CO\cdot OC_6H_5$, gelbliche Fl., Kp_{30}. 180—190°, D_0. 1,1366, n_D = 1,49141. — *o-Kresyläthylcarbonat*, $CH_3\cdot C_6H_4O\cdot CO\cdot OC_2H_5$, farblose Fl., Kp_{30}. 132°, D_0. 1,1271, n_D = 1,49399. — *m-Kresyläthylcarbonat*, $CH_3\cdot C_6H_4O\cdot CO\cdot OC_2H_5$, Kp_{30}. 135—138°, D_0. 1,1351, n_D = 1,49522. — *p-Kresyläthylcarbonat*, $CH_3\cdot C_6H_4O\cdot CO\cdot OC_2H_5$, Kp_{30}. 138—140°, D_0. 1,1389, n_D = 1,49647. — *p-Monochlorphenyläthylcarbonat*, $Cl\cdot C_6H_4O\cdot CO\cdot OC_2H_5$, farblose Fl., Kp_{30}. 135—145°, D_0. 1,1726, n_D = 1,51700. — *Thymyläthylcarbonat*, $C_2H_5O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$, Kp_{25}. 145—154°, D_0. 1,1524, n_D = 1,49981. — Wie aus vorstehender Darlegung hervorgeht, ist die beschriebene Methode sehr gut geeignet zur Darst. der gemischten Carbonate.

Messung der Brechungsindizes der gemischten Carbonate. Wie früher mitgeteilt wurde (CAZENEUVE und MOREL, C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 111; C. **98**. II. 776) vermindert sich die D_0. der gemischten Carbonate bei Erhöhung des Mol.-Gew. Vf. untersuchte, ob die Brechungsindizes demselben Gesetze folgen, und bestimmte daher die unten, soweit sie nicht in obiger Mitteilung angegeben sind, zusammengestellten Brechungsindizes:

Phenylmethylcarbonat	n_D = 1,50221	*Phenyläthylcarbonat*	n_D = 1,49033
Phenyl-n-propylcarbonat	n_D = 1,48640	*Phenylisopropylcarbonat*	n_D = 1,48429
Phenylisobutylcarbonat	n_D = 1,47334	*Phenylisoamylcarbonat*	n_D = 1,47768
Phenylallylcarbonat	n_D = 1,50258	*Guajakylmethylcarbonat*	n_D = 1,51736
Guajakyläthylcarbonat	n_D = 1,50297	*Guajakyl-n-propylcarbonat*	n_D = 1,49872
Guajakylisobutylcarbonat	n_D = 1,46781	*Guajakylisoamylcarbonat*	n_D = 1,47087
Guajakylbenzylcarbonat	n_D = 1,49265		

(Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 815—823. 5/10.) HESSE.

Albert Morel, *Reaktionen der Phenylchlorocarbonate*. (Fortsetzung von vorst. Ref.) Erhitzt man die Phenylchlorocarbonate mit Phenolen, so werden letztere nicht esterifiziert. Bis 170° findet überhaupt keine Rk. statt. Oberhalb dieser Temperatur entwickelt sich $COCl_2$, u. es bildet sich nach der Gleichung:

$$2CO<^{Cl}_{OR} = COCl_2 + CO(OR)_2.$$

das doppelt substituierte Carbonat. Nimmt man an Stelle der Phenole die Alkalisalze derselben, so findet eine äußerst lebhafte Rk. statt. Es entstehen das Diphenylcarbonat und harzige Prodd., aus welchen einheitliche Substanzen nicht isoliert werden können. In folgender Weise gelingt die Darst. von Carbonaten zweier Phenole: Das Chlorocarbonat des einen Phenols wird in Bzl. gel. und mit einer konz. wss. Lsg. des Na-Salzes des anderen Phenols versetzt. Beim Schütteln des Gemisches beginnt die Rk., welche durch Kühlung mit W. gemäßigt wird. Schließlich erhält man eine wss. Lsg. von NaCl und eine Benzollsg. des gemischten Carbonats. Ausbeute: theoretisch. Aus der Benzollsg. wurden die gemischten Carbonate durch Krystallisation oder Dest. erhalten. Nach dieser Methode wurden die folgenden Verbb. dargestellt: *Phenyl-p-kresylcarbonat*, $C_6H_5O \cdot CO \cdot OC_6H_4 \cdot CH_3$, farblose Nadeln, F. 94°. — *Phenylguajakylcarbonat*, $C_6H_5O \cdot CO \cdot OC_6H_4OCH_3$, F. 82°. — *Phenyl-p-monochlorphenylcarbonat*, $C_6H_5O \cdot CO \cdot OC_6H_4 \cdot Cl$, F. 92°. — *Guajakyl-p-monochlorphenylcarbonat*, $CH_3O \cdot C_6H_4O \cdot CO \cdot OC_6H_4Cl$, F. 98°. — *p-Kresylguajakylcarbonat*, $CH_3 \cdot C_6H_4O \cdot CO \cdot OC_6H_4 \cdot OCH_3$, F. 99°.

Einwirkung von stickstoffhaltigen Basen auf Phenylchlorocarbonaten. Das Studium dieser Rk. wurde in der Absicht, Carbaminsäureester der Phenole darzustellen, unternommen. NH_3 und organische Basen reagieren bereits in der Kälte mit den Chlorocarbonaten. Zur Darst. von *Carbaminsäurephenylestern* wird eine 20%ige Lsg. von 2 Mol. Base in A. mit einer 20%igen alkohol. Lsg. von 1 Mol. der Chlorocarbonate versetzt. Es findet eine lebhafte Rk. statt, welche aber nicht über die B. der Phenylcarbaminsäurephenylester hinausgeht, so daß man dieselben gleich sehr rein und in guter Ausbeute erhält: *Phenylcarbaminsäurephenylester*, $C_6H_5O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, farblose Nadeln, F. 125,5°, unl. in k. W., fast unl. in sd. A., l. in Chlf. — *Phenylcarbaminsäureguajakylester*, $CH_3O \cdot C_6H_4O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, farblose Nadeln, F. 136°, unl. in W., l. in Chl. — *Phenylcarbazinsäurephenylester*, $C_6H_5O \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, kleine Nadeln, F. 122—123°, zers. bei 200°, unl. in W., fast unl. in sd. A., l. in Chlf. — *Dipropylcarbaminsäurephenylester*, $C_6H_5O \cdot CO \cdot N(C_3H_7)_2$, Fl., Kp_{30}. 168°. — Die Einw. primärer und sekundärer Basen auf die Chlorocarbonate führt also mit der größten Leichtigkeit zu Carbonaten.

Einwirkung tertiärer Basen auf Chlorocarbonsäurephenylester. Setzt man reines Pyridin, welches als tertiäre Base nicht Urethane bilden kann, zu einer alkohol. Lsg. von Phenylchlorocarbonat, so findet eine sehr lebhafte Rk. statt. Nach der Unters. der Reaktionsprodd. verläuft die Rk. nach der Gleichung:

$$2CO{<}^{Cl}_{OR} = COCl_2 + CO(OR)_2.$$

Es wurde aber auch beobachtet, dafs bei dieser Rk. ein unbeständiges Produkt durch die Einw. von $COCl_2$ auf das Pyridin entstand, welches die Formel $(COCl_2)_2(C_5H_5N)$ hatte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21.** 823—30. 5/11. Lab. von Cazeneuve.) Hesse.

Lyman F. Kebler, *Holzteerkreosot.* Vf. giebt eine Zusammenstellung über die Zus. des Holzteerkreosots und über die Arbeiten, welche die Verss., die einzelnen Bestandteile daraus zu trennen, betreffen. Für das Arzneibuch kommt der Gehalt des Kreosots an Guajakol in Betracht, welchen man auf folgende Weise bestimmen kann: Man mischt 5 ccm Kreosot mit 50 ccm einer alkoh. Lsg. von 20%ig. Kaliumhydrat. Die nach 10—30 Min. ausgeschiedene krystallinische M. besteht aus einer Verb. von Guajakol und Kreosol mit Kalium. Man prefst die Krystalle zwischen Fliefspapier aus, setzt in einem Reagensglase 5 ccm 10%iger Schwefelsäure hinzu, erhitzt einen Augenblick, so dafs das Guajakol und Kreosol frei wird und auf der Oberfläche der Fl. schwimmt, und setzt schliefslich so viel W. zu, dafs die Ölschicht auf den Boden sinkt, worauf man die wss. Schicht dekantiert. Das Öl behandelt man mit 4 ccm konz. Ammoniaklsg., welche sich zu einer krystallinischen Verb. mit dem Guajakol vereinigt, und erst hinterher entsteht eine wenig krystallinische M. mit dem Kreosol. Die Guajakolammoniakverb. läfst sich mit Bzn. von der Kreosolverb. trennen und auswaschen.

Man zers. die Ammoniakverb. mit 10%iger Schwefels., schüttelt das Guajakol mit Bzn. aus, verdampft das letztere in einem gewogenen Kessel, trocknet u. wägt. — Das im Teer enthaltene Kreosot und die Phenole lassen sich von den übrigen Substanzen des Teers durch Ausziehen mit einer wss. Glycerinlsg. trennen und aus der Abnahme des Volums der angewandten Kreosotmenge annähernd schätzen. (Amer. J. Pharm. **71.** 409—13.) Proskauer.

Delépine und **Rivals,** *Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Salicylhydramid.* Vff. haben die Verbrennungswärmen dieser Verbb. gemessen und folgende Resultate erhalten:

Salicylaldehyd: Verbrennungswärme pro 1 g: 6527,4 cal., molekulare Verbrennungswärme 796,34 Cal. (konst. Vol.) und 796,6 Cal. (konst. Druck). Bildungswärme aus den Elementen: +70,5 Cal. Umwandlung des Aldehyds in S.: +68,3 Cal. — *p-Oxybenzaldehyd*, F. 116°, Verbrennungswärme für 1 g: 6500,6 cal., molekulare Verbrennungswärme: 793,07 Cal. (konst. Vol.) und 793,5 Cal. (konst. Druck), Bildungswärme: +73,8 Cal. Umwandlung des p-Oxybenzaldehyds in p-Oxybenzoës.: +67,4 Cal. — *Salicylhydramid*, $(C_7H_6O)_3N_2$, F. 167°, wird durch SS. und Alkalien in der Kälte schnell zers., Verbrennungswärme für 1 g: 7305,6 cal., molekulare Verbrennungswärme: 2527,73 cal. (konst. Vol.) und 2528,9 cal. (konst. Druck). Bildungswärme aus den Elementen: +72,4 Cal. Die Verbindung bildet sich nach der Gleichung:

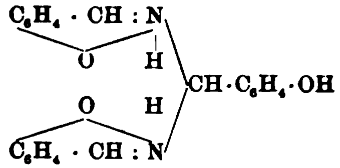
$$\text{I. } 3C_7H_6O_2 \text{ (flüssig)} + 2NH_3 \text{ (gelöst)} = (C_7H_6O)_3N_2 \text{ (fest)} + 3H_2O \text{ (flüssig)} \cdots + 2 \times 12{,}95 \text{ Cal.}$$

Folgende Rkk. erfolgen im Calorimeter innerhalb weniger Minuten:

II. $(C_7H_6O)_3N_2$ (fest) + 3KOH (1 Mol. = 1 l) =
$3C_7H_5O_2K$ (gelöst) + $2NH_3$ (gelöst) . . . . . —6,5 Cal.

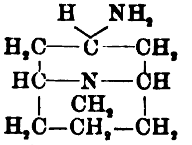
III. $3C_7H_5O_2K$ (gelöst) + $2NH_3$ (gelöst) + 5HCl (gelöst) =
3KCl (gelöst) + $2NH_4Cl$ (gelöst) + $3C_7H_6O_2$ (flüssig) . . . +45,9 Cal.

Aus diesen Gleichungen II. und III. berechnet man für die Gleichung I. den Wert: 2 × 13,3 Cal., eine Übereinstimmung, welche nichts zu wünschen übrig läfst. Die Rk. der Gleichung II. erfolgt in zwei Phasen. Man beobachtet zunächst eine Entw. von 3,1 Cal., welche von der Sättigung der dritten Phenolfunktion des Salicylhydramids herrührt, die beiden anderen Phenolgruppen sind, wie nebenstehende Formel darlegt, im Molekül selbst gesättigt.

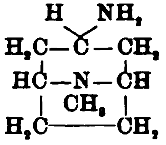


Diese Formel erklärt auch, warum Salicylhydramid gelb wie die Salicylide und nicht weifs, wie die Hydramide ist. — Der p-Oxybenzaldehyd verhält sich ganz anders, wie der isomere o-Aldehyd. Es konnte keine beständige Verb. mit NH_3 erhalten werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 520—23. [2/10.*].) HESSE.

A. Piccinini u. A. Quartaroli, *Studien über die Methylgranatylamine.* Analog wie beim Oxim des Tropinons, erhält man auch bei der Reduktion des Methylgranatoninoxims je nach dem Reduktionsmittel das *Methylgranatyl-*, resp. *ψ-Methylgranatylamin*, letzteres die stabilere Form von beiden. Die Isomerie ist in diesem Falle, wie auch bei den Tropylaminen, durch die „Cis"- oder „Trans"-Stellung der NH_2, resp. der anderen Substitutionsgruppen zu dem Piperidinring:



Granatylamin



Tropylamin

zu erklären, doch läfst sich bisher über die Konfiguration der betreffenden Amine noch nichts Bestimmtes sagen.

Experimenteller Teil. Zur Darst. des *Methylgranatoninoxims* fügt man zu einer Mischung von 2 g Na in 40 ccm absolutem A. 3 g Hydroxylaminchlorhydrat in 30 ccm absol. A. und (nach dem Filtrieren derselben) eine alkoh. Lsg. von 5 g Methylgranatonin u. erwärmt 6 Stdn. auf 40—50°. Schliefslich erhält man es durch Extraktion mit Ä. als eine farblose, krystallinische M., F. 128—129°, swl. in Ä. Reduktion mit Natriumamalgam u. Essigs. führt zum *Methylgranatylamin*, $C_9H_{18}N_2$, dichte, farblose Fl., Kp. 235—240° unter leichter Zers., Kp_{60}. 160—170°. Chlorhydrat, farblose, etwas zerfliefsliche Krystallmasse. Goldsalz, $C_9H_{18}N_2(HAuCl_4)_2$, gelbe Nadeln, unter Zers. bei 226° schm. Platinsalz, goldgelbe Plättchen, F. 260—261° unter starker Zers. Pikrat, $C_{21}H_{24}O_4N_8$, aus verd. A. sehr leichte, goldgelbe Plättchen, unter Zers. bei 239—240° schm. *Methylgranatylphenylthioharnstoff*, $CS(NH—C_6H_5)(NH·C_9H_{16}N)$. B. Beim Mischen gleicher Teile der Base und von Phenylisothiocyanat in CH_3OH. Farblose Prismen, unl. in W., sll. in A., Aceton, F. 132—133°. — Bei der Reduktion des Methylgranatoninoxims mit Na und Amylalkohol bildet

sich das *ψ-Methylgranatylamin*, farbloses, dichtes Öl, Kp. 232—236°, l. in W., absorbiert CO_2 unter B. von Carbamat, F. 123°. Goldsalz, $C_8H_{20}N_2Cl_8Au_2$, hellgelber, krystallinischer Nd., ll. in siedendem, mit HCl angesäuertem W., F. 231—232° unter Zers. Platinsalz, zu Bündeln vereinigte Nadeln, F. 265° unter Zers. Pikrat, $C_{21}H_{24}O_{14}N_8$, mikrokrystallinisches Pulver, swl. in absolutem A., F. 239—240° unter starker Zers. — *ψ-Methylgranatylphenylthioharnstoff*, $C_{16}H_{22}SN_2$, sehr leichte, farblose Nadeln, F. 176°, unl. in W. — Das Methylgranatylamin ist unbeständiger als sein Isomeres, in das es sich beim siebenstündigen Erhitzen mit 30%ig. KOH-Lsg., sowie beim zwölfstündigen Kochen mit einer Lsg. von 3 g Na in 30 g reinem Amylalkohol verwandelt. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 115—23. 22/9. [31/8.] Chem. Univ.-Institut. Bologna.) Roth.

A. Offret und **H. Vittenet**, *Die drei Krystallformen des m-Dinitrodiphenylcarbamids.* Die Substanz bildet gelbe Krystalle (Form α), weifse Nadeln (β) oder gelbe Lamellen (γ). Um die Krystalltypen schön zu erhalten, nimmt man entweder die direkten Reaktionsprodukte von $COCl_2$ oder von $CO(OC_6H_5)_2$ auf Metanitranilin oder bereits fertige Krystalle des einen oder aller drei Typen gemischt und filtriert deren in A. von 95° konz. Lsg. in ein Glasgefäfs, durch das ein Strom von mit Schwefels. getrockneter und mit Baumwolle filtrierter Luft streichen kann. Dieses Gefäfs steht in einem Ölbade, dessen Temperatur auf zwischen 75 und 30° reguliert ist. Man erhält in diesem Gefäfse stets Krystalle der Formen α und β, und zwar wiegt in höherer Temperatur α, mehr nach 30° hin β vor. Am schönsten werden die Krystalle bei etwa 60°. Läfst man die verbliebene Mutterlauge oder die alkoh. Lsg. einer der drei Krystalltypen bei Zimmertemperatur verdunsten, so erhält man nur γ. Nach alledem ist γ die stabile Form bei Zimmertemperatur, β die bei 50 bis 60°, α die in höherer Temperatur. γ wird bei 60° opak und weifs, β bei 180° undurchsichtig, dann gelb u. bei 242° C. schmelzen alle drei Varietäten. Die Substanz ist monoklin, doch gestattete nur die Form α wirkliche Messungen (0,971 : 1 : 1,116, ac = 126° 48′). Das Auffallende an dem Körper ist nach alledem, dafs derselbe in drei verschiedenen Formen auftritt, von denen man zwei durch einfaches Erwärmen in die dritte überführen kann, während sich alle drei der Abkühlung gegenüber stabil erweisen, und dafs man schliefslich aus alkoh. Lsg. beliebig die eine oder die andere darstellen kann. (Bull. Soc. franç. Mineral. **22**. 69—83; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 788. Lyon.) Hazard.

G. Blanc, *Untersuchung der Isolauronolsäure. Konstitution der Camphersäure, des Camphers und seiner Derivate.* Die Arbeit ist eine durch neue Studien vervollständigte Zusammenfassung der Arbeiten, welche Vf. im Bull. Soc. Chim. Paris und C. r. d. l'Acad. des sciences über Isolauronolsäure veröffentlicht hat, und über welche bereits früher (vergl. C. **97**. I. 101. 763. 814; II. 304; **98**. I. 1055. 1056. 1278; II. 300. 597) berichtet worden ist. In der Einleitung legt Vf. die seiner Arbeit zu Grunde liegende Absicht, aus der Konstitution der Isolauronols. die Konstitution der Camphers. und des Camphers zu ermitteln, dar und zeigt, an der Hand der einschlägigen Litteratur, dafs der *Camphersäure* nur die von Bouveault (Chem.-Ztg. **21**. 761; C. **97**. II. 855) aufgestellte Formel zukommen kann (vergl. auch die Mitteilung von Noyes S. 771. Der Ref.).

Erster Teil. 1. Darstellung der Isolauronolsäure. Die Darst. dieser Säure (vgl. C. **97**. I. 101) erfolgt am besten dadurch, dafs zu einem Gemisch von 25 g Camphersäureanhydrid und 100 ccm Chlf. bei gewöhnlicher Temperatur 25 g wasserfreies $AlCl_3$ gegeben werden. Nach 10—15 Minuten hört die anfangs sehr lebhafte, unter Entw. von HCl und CO sich vollziehende Rk. auf, dann beginnt die Rk. von neuem, wobei sich die Temperatur bedeutend erniedrigt (bis 0°). Die Rk. wird

dann durch mäfsiges Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet. Aus 1 kg Camphersäureanhydrid kann man (nach einer vom Vf. noch eingehender beschriebenen Methode der Isolierung und Reinigung) ca. 400 g Isolauronols., neben 150 g Harz und 150 g eines im wesentlichen bei 248—249° sd. Öles erhalten. Mit gröfseren Mengen Material als 25 g läfst sich diese Darst. nicht ausführen. Die B. der Isolauronolsäure erfolgt nach den Gleichungen:

$$C_{10}H_{14}O_3 + AlCl_3 = HCl + CO + C_9H_{13}O_2\cdot AlCl_2,$$
$$C_9H_{13}O_2\cdot AlCl_2 + H_2O = C_9H_{14}O_2 + AlCl_2\cdot OH.$$

Das Zwischenprod. $C_9H_{13}O_2\cdot AlCl_2$ bildet sich in der That. Es gelang aber nicht, dasselbe zu isolieren.

2. Eigenschaften der Isolauronolsäure (l. c.). Die S. ist ll. in organ. Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4, aus dieser Lsg. wird bei Zusatz von H_2O die S. unverändert wieder ausgefällt, l. in 5900 Tln. W. von 15° C., 100 ccm einer alkoh. Lsg. der S. enthalten bei 15° 21 g Säure. Die Isolauronols. ist inaktiv, mittels des Cinchoninsalzes konnte eine Spaltung nicht erreicht werden. — Beim Bromieren giebt die Isolauronols. die *Dibromisolauronolsäure*, $C_9H_{14}O_2Br_2$, weifse Blättchen, F. 138—140°. — *Dibromisolauronolsäureäthylester*, $C_9H_{13}O_2\cdot C_2H_5\cdot Br_2$, angenehm riechende, farblose Fl., Kp_{25}. 140°.

Die Isolauronols. ist also eine ungesättigte Säure. Dafs dieselbe eine COOH-Gruppe enthält, ergiebt sich daraus, dafs bei der Dest. von isolauronolsaurem und ameisensaurem Ca der *Isolauronolaldehyd*, $C_8H_{13}\cdot CHO$, entsteht, farblose, leicht bewegliche Fl. von durchdringendem, angenehmem Geruch, Kp_{760}. 170°, D^{15}. 0,8930, wl. in W., giebt nicht die Schiff'sche Rk., reduziert ammoniakalisches $AgNO_3$, wird beim Stehen an der Luft wieder zu Isolauronols. oxydiert. — *Isolauronolaldehydsemicarbazon*, $C_8H_{13}CH : N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, feine Nadeln, F. 212° (unter Zers.), unl. in W., Ä., l. in sd. absol. A. — *Isolauronolaldehydsemioxamazon*, $C_8H_{13}\cdot CH : N\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2C_2H_5$, F. 235°. — Beim Erhitzen des Isolauronolaldehyds mit Naphtylamin und Brenztraubens. (Doebner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 352; C. **94**. I. 589) entsteht nach der Gleichung:

$$C_8H_{13}\cdot CHO + CH_3\cdot CO\cdot CO_2H + C_{10}H_7NH_2 =$$
$$2H_2O + H_2 + C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N : C\cdot C_8H_{13}\\ C(CO_2H) : C\end{matrix}\right.$$

die *Isolauronyl-β-naphtocinchoninsäure*, $C_{22}H_{21}NO_2$, gelbe Blättchen (aus Alkohol + rauch. HCl), F. 257°. — Wird die Isolauronols. im Rohr 4 Stunden lang auf 300° erhitzt, so spaltet sie sich nach der Gleichung:

$$C_8H_{13}\cdot CO_2H = C_8H_{14} + CO_2$$

in CO_2 und *Isolaurolen*, C_8H_{14}, Kp_{760}. 108,5°, D_{15}. 0,7946 (vgl. Damsky, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2959; C. **88**. 37), giebt mit Acetylchlorid ein Keton, $C_8H_{13}\cdot CO\cdot CH_3$, welches mit dem bei der Einw. von Zinkmethyl auf Isolauronylchlorid entstehenden Keton identisch ist (vgl. unten). Auch durch Erhitzen von Isolauronols. mit HCl auf 200° und von isolauronolsaurem Na mit W. bildet sich Isolaurolen.

Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf Isolauronols. bei 80° entsteht *Sulfocamphylsäure*, $(HSO_3)\cdot C_8H_{12}\cdot CO_2H + 3H_2O$, F. 165°. — Ag-Salz, $C_9H_{13}AgSO_5\cdot H_2O$, harte, am Licht schwarz werdende Prismen. — Pb-Salz, $(C_9H_{13}SO_5)_2Pb\cdot 4H_2O$, durchsichtige Prismen, wl. in W. — Ba-Salz, $C_9H_{12}SO_5Ba$, gummiartige M., ll. in W. — *Sulfocamphylsäuremethylester*, $(CH_3\cdot SO_3)\cdot C_8H_{12}\cdot CO_2CH_3$, Prismen, F. 72°.

3. Salze der Isolauronolsäure. Aufser den früher (C. **97**. I. 763) mitgeteilten Salzen beschreibt Vf. noch die folgenden: Na-Salz, $C_8H_{13}\cdot CO_2Na\cdot 2H_2O$,

Blättchen, ll. in W., weniger l. in A. — Sr-Salz, $(C_8H_{13}CO_2)_2Sr + 2^1/_2H_2O$, kleine Nadeln, wl. in W. — Mg-Salz, $(C_8H_{13}CO_2)_2Mg + 2H_2O$ (früher, l. c. war angegeben $3H_2O$), wl. in W. — Ferrisalz, $(C_8H_{13}\cdot CO_2)_3Fe$, ziegelrotes Pulver, unl. in W. und A., ll. in Ä. unter B. einer dunkelroten Lsg.

4. Isolauronolsäureester. *Isolauronolsäuremethylester*, $C_8H_{13}\cdot CO_2\cdot CH_3$, leicht bewegliche, farblose, campherartig riechende Fl., Kp_{760}. 203—204°, D_{15}. 0,9874. — *Isolauronolsäureäthylester*, $C_8H_{13}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, bewegliche, durchdringend riechende Fl., Kp_{760}. 214°, D_{15}. 0,9613. — *Isolauronolsäure-n-propylester*, $C_8H_{13}\cdot CO_2\cdot C_3H_7$, schwach riechende, dicke Fl., Kp_{760}. 232—233°, D_{15}. 0,9665. — *Isolauronolsäureisobutylester*, $C_8H_{13}\cdot CO_2\cdot C_4H_9$, ölige, farblose, schwach riechende Fl., Kp_{760}. 241—243°, D_{15}. 0,9441. — *Isolauronolsäureamylester*, $C_8H_{13}\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$, ölige, farblose Fl., Kp_{760}. 260°, D_{15}. 0,9378. — *Isolauronolsäurephenylester*, $C_8H_{13}\cdot CO_2\cdot C_6H_5$, feine Nadeln, F. 24,5°, Kp_{760}. 300°. — *Isolauronolsäure-α-naphtylester*, $C_8H_{13}\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$, farblose Nadeln, F. 82°, ll. in sd. A., wl. in k. A. — *Isolauronolsäure-β-naphtylester*, $C_8H_{13}\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$, F. 82°, etwas weniger l. in A., als der vorhergehende Ester.

5. Derivate der Isolauronolsäure: *Isolauronolylchlorid*, $C_8H_{13}\cdot COCl$, bewegliche, farblose Fl., Kp_{20}. 103°, Kp_{760}. 212—214°, D_{15}. 1,0631. — *Isolauronolsäureanhydrid*, $(C_8H_{13}CO)_2O$, Kp_{18}. 210—215°, D_{15}. 1,0287, giebt bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck Zersetzungsprodd., unter denen sich eine in feinen Nadeln, krystallisierende Verb., F. 135—136°, wl. in PAe., befindet. — *Isolauronolsäureamid*, $C_8H_{13}\cdot CONH_2$, trikline Krystalle (früher, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 1191; C. **97**. I. 1011, wurde fälschlicherweise berichtet, dafs das Amid, Anilid und Hydrazid der Isolauronols. dem klinorhombischen System angehören sollen), F. 129—130°, unl. in W., swl. in PAe., wird von alkoh. KOH sehr schwer verseift. — *Isolauronolsäureanilid*, $C_8H_{13}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, trikline Prismen, F. 104°, swl. in PAe., l. in A. u. Ä. — *Isolauronolsäure-o-toluid*, $C_8H_{13}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, farblose Nadeln, F. 114°, unl. in W., ll. in A., swl. in PAe. — *Isolauronolsäure-p-toluid*, $C_8H_{13}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, F. 114°. — *Isolauronolsäure-α-naphtalid*, $C_8H_{13}\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$, weifse Nadeln, F. 148—149°, swl. in PAe. — *Isolauronolsäure-β-naphtalid*, feine, weifse Nadeln, F. 148—149°. — *Isolauronolsäurehydrazid*, $C_8H_{13}\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$, trikline Krystalle, F. 130°, swl. in PAe.

Isolauronolylalkohol, $C_8H_{13}\cdot CH_2\cdot OH$, entsteht beim Reduzieren des Isolauronolaldehyds, des Isolauronolylchlorids oder eines Esters der Isolauronolsäure farblose, campherartig riechende Fl., Kp_{760}. 197°, D_{15}. 0,9023. — *Isolauronolylacetat*, $C_8H_{13}\cdot CH_2O\cdot OC\cdot CH_3$, eigenartig riechende Fl., Kp. 209—210°. — *Isolauronolylcyanid*, $C_8H_{13}\cdot CO\cdot CN$, campherartig riechende, leicht bewegliche Fl., Kp_{22}. 120°, D_{15}. 1,0007, unl. in W. — *Isolauronolsäurenitril*, $C_8H_{13}\cdot CN$, Kp_{760}. 205°, D_{15}. 0,9127.

6. Methylketonderivat der Isolauronolsäure, $C_{10}H_{16}O = C_8H_{13}\cdot CO\cdot CH_3$. Dieses neue, mit Campher isomere Keton läfst sich gewinnen: 1. Durch Einw. von Zinkmethyl auf Isolauronolylchlorid:

$$2C_8H_{13}COCl + Zn(CH_3)_2 = ZnCl_2 + 2C_8H_{13}\cdot CO\cdot CH_3.$$

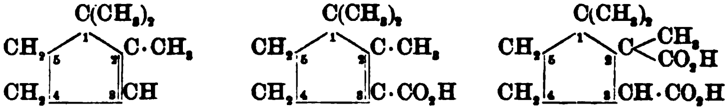
Diese Methode giebt die beste Ausbeute (ca. 60%). — 2. Durch Zers. von *Isolauronolylessigsäureäthylester*, $C_8H_{13}\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$ [durch Einw. von Isolauronolylchlorid auf Natriummalonester gewonnen, angenehm riechende, farblose, ölige Fl., Kp_{25}. 185—190°, D_{15}. 1,040]. — 3. Durch Einw. von Acetylchlorid auf Isolaurolen in Ggw. von $AlCl_3$. Das *Keton*, $C_8H_{13}\cdot CO\cdot CH_3$, ist eine farblose, angenehm campherartig riechende Fl., Kp_{760}. 202°, D_{15}. 0,9404, unl. in W., verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. — *Ketonoxim*, $C_8H_{13}\cdot C(NOH)\cdot CH_3$, Prismen, F. 65°, Kp_{25}. 144 bis 145°, ll. in organischen Lösungsmitteln, giebt beim Reduzieren mit Na u. A. die gesättigte Base, $C_8H_{15}\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$, farblose, unangenehm riechende Fl., Kp_{760}.

190°, D_{15}. 0,9558, swl. in W. — Chlorhydrat, $C_8H_{15}\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3\cdot HCl$, kleine Prismen, F. 230° unter Zers. — Chloroplatinat, orangegelbes Krystallpulver, swl. in W. und A. — *Ketonphenylhydrazon*, $C_8H_{13}\cdot C(N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$, dicke, dunkelgelbe Fl., Kp_{13}. 185—190°, unl. in W., ll. in A., Ä., Eg. — *Ketonsemicarbazon*, $C_8H_{13}\cdot C(N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$, feine Nadeln, F. 232—233°. Einmal wurde ein isomeres Semicarbazon, F. 49°, erhalten.

Wird das Keton $C_8H_{13}\cdot CO\cdot CH_3$ reduziert, so entsteht ein ungesättigter u. ein gesättigter Alkohol. Der ungesättigte *Alkohol*, $C_8H_{13}\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, wird bei Einw. von Na auf eine Lsg. des Ketons in Ä., welche mit W. versetzt ist, erhalten, ölige, borneolartig riechende Fl., Kp_{760}. 205°, D_{15}. 0,9650, unl. in W. — Das Acetat dieses Alkohols, $C_8H_{13}\cdot CH(OCOCH_3)CH_3$, ist eine angenehm riechende Fl., Kp_{760}. 218°. — Als Nebenprod. entsteht bei dieser Reduktion ein Pinakon (vergl. C. **97**. I. 814). — Der gesättigte *Alkohol*, $C_8H_{15}\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, wird bei Einw. von viel Na auf die alkoh. Lsg. des Ketons gewonnen, Kp_{30}. 110—112°, D_{15}. 0,9010.

Zweiter Teil. Konstitution der Isolauronolsäure. Aus den im ersten Teile mitgeteilten Verss. ergiebt sich nur, dafs die Isolauronols. eine ungesättigte S. ist, mit einer COOH-Gruppe und einem ringförmigen Kohlenstoffskelett. Im zweiten Teile beschreibt Vf. eingehender die Oxydation der Isolauronols. mit $KMnO_4$, mit HNO_3 u. mit Chroms. Über die Resultate dieser Abbauverss. wurde bereits früher berichtet (vgl. C. **98**. I. 1055; II. 300). — Bei der Oxydation des Isolaurolens mit $KMnO_4$ wurde Dimethylhexanons. erhalten. Das Isolaurolen mufs daher die Formel I. haben. Die Isolauronols. kann die COOH-Gruppe nur am Kohlenstoffatom 3, 4 oder 5 haben. Da die Isolauronols. inaktiv ist, so kann die COOH-Gruppe nur an dem Kohlenstoffatom 3 sich befinden. Diese Schlufsfolgerung ergiebt sich auch aus

I. II. III.



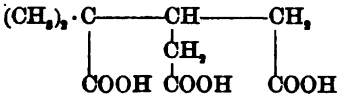
folgender Erwägung: Das aus Isolaurolen mit Acetylchlorid gewonnene Keton ist mit dem aus Isolauronolylchlorid und Zinkmethyl erhaltenen Keton identisch. Das einzige, durch CH_3CO-substituierbare H-Atom befindet sich nun am Kohlenstoffatom 3. Die Gruppe COOH mufs sich also am Kohlenstoffatom 3 befinden. Die Isolauronols. hat daher die Formel II. und mufs als *Trimethyl-1,1,2-cyklopenten-Δ_2-säure-3* bezeichnet werden.

Dritter Teil. Konstitution der Camphersäure, des Camphers und seiner Derivate. Aus der Konstitution der Isolauronols. läfst sich diejenige der Camphers. ableiten. Da letztere zwei as. C-Atome enthält, so müssen in der inaktiven Isaulauronols. diese beiden C-Atome durch die doppelte Bindung verbunden sein. Das nach der Gleichung:

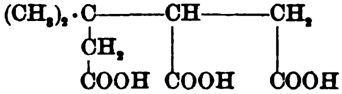
$$\underset{\text{Camphersäure}}{C_8H_{14}<^{COOH}_{COOH}} = CO + H_2O + \underset{\text{Isolauronolsäure}}{C_8H_{13}\cdot CO_2H}$$

bei der Darst. der Isolauronols. entstehende CO mufs der zweiten COOH-Gruppe der Camphers. entstammen. Die Camphers. mufs also die Formel III. haben, zu welcher auch Bouveault auf anderen Wegen gelangte. Die Camphers. ist daher als *Trimethyl-1,1,2-cyklopentandisäure-2,3* zu bezeichnen. Vf. legt noch eingehender dar, wie diese Formel mit den über Camphers. und deren Derivate mitgeteilten Rkk. übereinstimmt. Vf. hofft durch synthetische Verss. seine Darlegungen bestätigen zu können. (Ann. Chim. Phys. [7] **18**. 181—288. Oktober.) Hessе.

William Henry Perkin jun. und **Jocelyn Field Thorpe**, *Untersuchungen über die Konstitution der Isocamphoronsäure.* Für die Konstitution der Isocamphorons. werden im wesentlichen zwei Formeln diskutiert, und zwar:



(TIEMANN)



(BAEYER)

Vff. haben nun synthetisch eine S. dargestellt, welcher nach ihrer Ansicht die zweite Konstitution zukommen mufs, welche aber nicht identisch mit Isocamphorons. ist. Die Vff. haben kürzlich α-β-β-Trimethylglutars. durch Behandeln von Natriumcyandimethylglutarsäureester mit Jodmethyl und Verseifung des entstehenden Cyantrimethylglutarsäureesters dargestellt (J. Chem. Soc. London **75**. 63; C. **99**. I. 253). Nimmt man nun analog dieser Rk. an Stelle des Jodmethyls Bromessigsäureester, so findet folgende Rk. statt:

$$COOC_2H_5\cdot C(CN)Na\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5 + BrCH_2\cdot COOC_2H_5 =$$

$$\begin{matrix} COOC_2H_5\cdot C(CN)\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot COOC_2H_5 \quad COOC_2H_5 \end{matrix} + NaBr.$$

Dieser Ester mufs nun bei der Verseifung eine S. von der BAEYER'schen Isocamphoronsäureformel liefern.

Zur Darst. dieses Esters, der als *Cyandimethylbutantricarbonsäureester* zu bezeichnen ist, löst man 5 g Natrium in 70 g absol. A., mischt mit 25 g Cyanessigester und 28 g Dimethylakrylsäureester, erhitzt 2 Tage im Wasserbad, setzt dann nach dem Abkühlen 40 g Bromessigester zu und erhitzt noch 6 Stdn. Farbloses, dickes Öl. Kp_{25}. 223—227°. Verseift man den Ester durch zweitägiges Kochen mit 40%ig. Schwefels., so erhält man durch Ausäthern *Dimethylbutantricarbonsäure* von der Konstitution der BAEYER'schen Isocamphoronsäureformel. Dicke, kolophoniumartige Masse, welche auf keine Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Äthylester, $C_{15}H_{26}O_6$. Farbloses Öl. Kp. 303—305°, Kp_{22}. 182—183°. Silbersalz, $C_9H_{11}O_6Ag_3$. Weifser, amorpher Nd. Ca-Salz. In h. W. swl., in k. W. ll. Weifs, amorph. Krystallinisch konnte nur ein Strychninsalz erhalten werden. Erhitzt man die freie Säure unter vermindertem Druck (16 mm), so verliert sie Wasser und destilliert dann bei 235—250°. Es entsteht *Anhydrodimethylbutantricarbonsäure*,

$$\begin{matrix} CH_2\ \cdot\ CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot COOH \\ CO\cdot O\cdot CO \end{matrix}$$

. Hellgelbes, dickes Öl, das zu einem Harz erstarrt. Kp_{16}. 240—242°; ll. in W. unter Rückbildung der Tricarbonsäure. (J. Chem. Soc. London **75**. 897—904. Oktober. Manchester. Owens College.) POSNER.

Jocelyn Field Thorpe u. **William Udall**, *Die Cis- und Trans-β-phenylbutan-α-α_1-α_2-tricarbonsäuren.* Die in vorstehender Arbeit beschriebene Dimethylbutantricarbons. zeigt die für eine Tricarbons. aufsergewöhnliche Eigenschaft, weder selbst, noch in ihren Derivaten irgend welche Tendenz zur Krystallisation zu haben. Vff. stellen daher die analog konstituierte Phenylbutantricarbons. dar, in welcher diese Tendenz erhöht sein müfste. Diese S., deren Darst. weiter unten beschrieben wird, resultiert zunächst als Sirup. Durch Lösen in Aceton und Zufügen von Bzl. erhält man daraus Krystalle vom F. 130—137°, welche ein Gemisch von Cis- und Trans-S. mit $^1/_2$ Mol. Bzl. sind. Die Trennung der beiden SS. kann durch sd. W. geschehen, aus welchem die Trans-S. auskrystallisiert, während die Cis-S. in der Mutterlauge bleibt. Die Krystalle der Trans-S. enthalten $^1/_2$ Mol. W. u. lassen sich nicht wasser-

frei erhalten, da beim Trocknen Anhydridbildung eintritt. Löst man die S. aber in Ä. und trocknet diese Lsg. mit Chlorcalcium, so erhält man die reine Trans-S., die, ebenso wie die Dimethylbutantricarbons. nicht krystallisiert. Mit W. bildet sie wieder das krystallisierende Hydrat.

β-Phenylbutan-α_1-cyan-α-α_1-α_2-tricarbonsäureäthylester, $COOC_2H_5.CH_2.CH(C_6H_5)$. $C(CN)(COOC_2H_5)\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$. Man l. 11,5 g Natrium in 140 g A., mischt mit 65 g Cyanessigester und 90 g Zimmtsäureester, erhitzt 18 Stdn. im Wasserbad, setzt 90 g Bromessigester zu und erhitzt wieder bis zur Neutralität. Gelber Sirup. Kp_{20}. 270—280° unter Zers. Zur Darst. der S. wird das Rohprod. durch zweistündiges Kochen mit methylalkoh. Kalilauge und darauffolgendes 10-stünd. Kochen mit konz. Salzs. verseift. Das entstehende Gemisch von Cis- und Trans-S. wird, wie oben erwähnt, getrennt. *Trans-Phenylbutantricarbonsäure*, $COOH\cdot CH_2\cdot CH(COOH)\cdot CH\cdot(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot COOH + {}^1/_2H_2O$. Schöne Prismen aus W., F. 195° unter Abgabe von W., unl. in Bzl., PAe., ll. in Aceton und feuchtem Ä. Bei 6-stünd. Kochen mit Acetylchlorid liefert sie *Anhydrophenylbutantricarbonsäure*:

$$\underbrace{CO\cdot CH_2\cdot CH(CO)}_{O}\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot COOH.$$

Feine Nadeln aus Aceton-PAe. F. 134—135°, ll. in sd. W. unter B. von Cis-Säure. *Cis-Phenylbutantricarbonsäure* wird aus den Mutterlaugen durch Bariumchlorid in der Hitze ausgefällt und durch Behandeln des Bariumsalzes mit Salzs. u. Ausäthern isoliert. Prismen aus W. (ohne Krystallwasser). F. 178—180°. Leichter l. in W., als die Trans-S. Giebt mit Acetylchlorid die gleiche Anhydroverb. wie letztere. — Silbersalz, $C_{10}H_{11}(COOAg)_3$. Weißer, flockiger Nd. Mit Anilin in Bzl.-Lsg. bildete die Anhydros. eine krystallinische Verb. vom F. 140°. (J. Chem. Soc. London **75**. 904—8. Oktober. Manchester. Owens College.) Posner.

H. A. Auden, W. H. Perkin jun. u. J. L. Rose, *Versuche über die Synthese der Camphersäure. 2. Teil.* (1. Teil, J. Chem. Soc. London **73**. 45; C. **98**. I. 508.) (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 254.) Darstellung des *α-Isoamyl-β-β-hydroxycyanbuttersäureesters*. 50 g Isoamylacetessigester werden in 50 g Ä. gel.. 25 g fein gepulvertes Cyankalium und dann bei —10° allmählich 40 ccm konz. Salzs. zugesetzt. Nach 24 Stdn. wird die getrocknete äther. Lsg. verdunstet. Die Verseifung geschieht durch Lösen in absol. A., Sättigen mit HCl u. zweistünd. Kochen am nächsten Tage. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein Öl aus, das durch Wasserdampf von $C_5H_{11}CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ befreit wird und dann durch Schütteln mit Ammoniak in das Imid, darauf durch Kochen mit Sodalsg. in das Amid verwandelt wird. Das abdestillierte *Isoamylaceton*, $C_5H_{11}CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, ist ein Öl vom Kp. 162 bis 163°. Daneben findet sich im Wasserdampfdestillat Isoamylacetessigester (Kp_{30}. 120°) und Ester der Methylisoamylmaleïns. und Methylisoamylhydroxybernsteinsäure (Kp_{30}. des Gemisches 163°). Die Verseifung durch Kochen mit A. und konz. H_2SO_4 (12 Stdn.) verläuft ähnlich. Die Darst. der *Methylisoamylhydroxybernsteinsäure* geschieht am besten durch 24-stünd. Kochen des oben erwähnten Amids mit starker Sodalsg., weil überschüssige Kalilauge Zers. bewirkt. Die S. krystallisiert aus Bzl.-PAe., ll. in W., A., l. in Bzl. Die Lsg. der S. giebt Ndd. mit $AgNO_3$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $CuSO_4$ und $Pb(CH_3COO)_2$. Das oben erwähnte, bei der Verseifung mit A. u. Salzs. erhaltene Prod. vom Kp_{30}. 163° liefert beim zweistünd. Kochen mit alkoh. Kalilauge Methylisoamylhydroxybernsteins., die als Ba-Salz isoliert wird, und hauptsächlich *Methylisoamylmaleïnsäureanhydrid*, Kp_{18}. 142°, das auch durch trockene Dest. aus Methylisoamylhydroxybernsteins. entsteht. Es liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffs. und amorphem Phosphor die beiden *Methylisoamylbernsteinsäuren*. Beim Behandeln des Gemisches mit PAe. l. sich die *Cis-Säure*. Platten aus Salzs., F. 92°. Die unl. *Trans-Säure* krystallisiert aus W. in farblosen Prismen vom F. 142°.

Die Reduktion des Isoamylacetessigesters mit Natriumamalgam geschieht in alkoholischer Lsg. Die entstehende *Isoamylhydroxybuttersäure* giebt ein Silbersalz, $C_9H_{17}O_3Ag$. Weifser, amorpher Nd., aufserdem einen gelatinösen Nd. mit $BaCl_2$. Sie ist unter vermindertem Druck unzers. destillierbar. Kp_{60}. 195°. Bei gewöhnlichem Druck spaltet sie W. ab und liefert *α-Isoamylkrotonsäure*, Kp. 240°, wl. in W. Silbersalz, $C_9H_{15}O_2Ag$. Weifser Nd. Diese giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat *Isobutylessigsäure*.

Löst man Isoamylaceton (40 g) in 40 g trockenem Ä., setzt 30 g fein gepulvertes Cyankalium und bei —10° allmählich die berechnete Menge Salzs. zu und verseift das nach 24-stünd. Stehen erhaltene Prod. mit alkoh. Salzs. und dann mit alkoh. Kalilauge, so entsteht *α-Hydroxy-β-isoamylisobuttersäure*. Glänzende Platten aus PAe., F. 76° (nicht 66°, wie im kurzen Ref. angegeben). Silbersalz, $C_9H_{17}O_3Ag$. Weifser, amorpher Nd. (J. Chem. Soc. London 75. 909—21. Oktober. Manchester. Owens College.) Posner.

Martin Onslow Forster, *Einflufs der Substitution auf die spezifische Drehung in der Bornylaminreihe.* Da die Wirkung der Substitution von Amidowasserstoff in optisch aktiven Basen durch Alkylgruppen noch nicht untersucht worden ist, stellt Vf. einige Alkylderivate des Bornylamins dar und bestimmt deren Drehungsvermögen im flüssigen u. gel. Zustande. Das Resultat ist Folgendes:

	$[\alpha]_D$ Grade	$[M]_D$ Grade	$[\alpha]_D$ in Bzl. Grade	$[M]_D$ in Bzl. Grade	$[\alpha]_D$ in Ä. Grade	$[M]_D$ in Ä. Grade
Bornylamin . . .	—	—	+57,1	+87,3	+46,2	+70,7
Methylbornylamin .	+96,8	+161,6	95,9	160,1	81,0	135,3
Äthylbornylamin . .	93,0	168,3	90,3	163,4	75,4	136.4
n-Propylbornylamin .	89,0	173,5	87,1	169,8	72,0	140,4
iso-Propylbornylamin	84,0	163,8	81,1	158,1	63,3	123,4
Butylbornylamin . .	81,7	170,7	80,3	167,8	64,8	135,4
Dimethylbornylamin.	62,5	113,1	59,6	107,8	48,7	88,1
Diäthylbornylamin .	—	—	62,6	130,8	50,5	105,5
Benzylbornylamin .	—	—	84,1	204,3	75,7	183,9
o-Nitrobenzylbornylamin	—	—	74,0	213,1	61,2	176,2
p-Nitrobenzylbornylamin	—	—	77,9	224,3	66,6	191,8

Es zeigt sich, dafs das Drehungsvermögen durch Eintritt einer Methylgruppe bedeutend steigt, durch Eintritt höherer Alkyle aber wieder abnimmt. Die molekulare Drehung zeigt ein Maximum bei der n-Propylverb. Bei Eintritt zweier Alkylgruppen ist die Wirkung weit geringer, als bei einer einzelnen, wahrscheinlich weil in letzterem Falle die molekulare Symmetrie viel stärker gestört wird als in ersterem. Vielleicht ist auch das asymmetrische, dreiwertige Stickstoffatom von Wirkung. Besonders starke Wirkung zeigt der Übergang des Stickstoffs vom dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand. Während Eintritt von Alkylgruppen bei dreiwertigem Stickstoff Erhöhung der Rechtsdrehung bewirkt, finden bei diesem Übergange Verminderung bis zu schwacher Linksdrehung statt.

Bornylaminjodhydrat	$[\alpha]_D$ +16,0°	$[M]_D$ +44,9°
Trimethylbornylammoniumjodid	—3,9	—12,6
Dimethyläthylbornylammoniumjodid	—3,3	—11,1
Dimethylpropylbornylammoniumjodid . . .	—4,1	—14,4
Dimethylbutylbornylammoniumjodid	—3,1	—11,3.

Experimenteller Teil. *Methylbornylamin*, $C_{10}H_{17}NHCH_3$. 80 g Bornylaminchlorhydrat, in 500 ccm A. gel., werden mit 45 g Natron in wenig W. und 30 g Jodmethyl versetzt. Nach 12 Stunden wird erhitzt und von Zeit zu Zeit Jodmethyl bis zur Gesamtmenge von 80 g zugesetzt. ;Die Trennung der verschiedenen Methylierungsprodd. geschieht in gewohnter Weise mit Natriumnitrit. Besser ist es, das Bornylamin erst mit Benzaldehyd zu Benzylidenbornylamin zu kondensieren. Das aus letzterem beim Erhitzen mit Jodmethyl entstehende unbeständige Prod. zerfällt beim Lösen in feuchtem Essigester in Benzaldehyd und Methylbornylaminjodhydrat, welch letzteres auskrystallisiert. Die Base ist ein Öl vom Kp_{760}. 205° und von piperidinartigem Geruch. $[\alpha]_D^{19}$ in Bzl. (0,5172 g in 25 ccm) +95,9°, $[\alpha]_D^{23}$ in absol. A. (0,5064 in 25 ccm) +81,0°. In freiem Zustande: D^{21}. 0,9075 $[\alpha]_D^{21}$ + 96,8°. Chlorhydrat. Zwl. in k. A. Durchsichtige, prismatische Nadeln, die bei 250° noch nicht schmelzen. $[\alpha]_D$ = +31,0° (in A. p = 2,4). — Jodhydrat, $C_{11}H_{21}NHJ$, ll. in h. W. Glänzende Nadeln, F. 251°. $[\alpha]_D$ = +26,6° (in A. p = 1,0). Chloroplatinat, $(C_{11}H_{21}N)_2H_2PtCl_6$. Rötliche, seidige Nadeln, F. 254° unter Zers., wl. in h. A., ll. bei Zusatz von Salzs. *Benzoylmethylbornylamin*, $C_{18}H_{25}NO$. Große, durchsichtige, monosymmetrische, hemimorphe Pyramiden, ll. in h. A., F. 127°. $[\alpha]_D^{24}$ = −65,5° (in A. 0,4429 g in 25 ccm). *Methylbornylhydrazin*, $C_{10}H_{17}N(CH_3)NH_2$, entsteht durch Reduktion von Nitrosomethylbornylamin mit Zinkstaub und Eg. Farbloses Öl von campherartigem Geruch, Kp_{752}. 190—195°. Reduziert FEHLING'sche Lsg., sowie Lsg. von $AgNO_3$ und von Quecksilberacetamid. Kondensiert sich mit Benzaldehyd und Acetaldehyd. *Dimethylbornylamin*, $C_{10}H_{17}N(CH_3)_2$, entsteht neben Methylbornylamin bei vorstehend beschriebener Methylierung. Farbloses Öl, Kp_{763}. 210—212°, D^{16}. 0,9123. $[\alpha]_D^{16}$ = +67,5°. In A. (0,6514 g in 25 ccm): $[\alpha]_D^{23}$ = +48,7°, in Bzl. (0,3895 g in 25 ccm). $[\alpha]_D^{10}$ = +59,6°. — Chlorhydrat. Weiße Nadeln aus A., F. über 300°. $[\alpha]_D$ = +37,2° (in A. p = 1,7). — Chloroplatinat, $(C_{12}H_{23}N)_2H_2PtCl_6$. Rote bis orangefarbige Nadeln, F. 230—231° unter Zers. — Jodmethylat, $C_{10}H_{17}N(CH_3)_3J$. Durchsichtige, rechtwinklige Platten aus W. F. über 250°, wl. in k. W. $[\alpha]_D$ = −3,9° (in A. p = 2,9). Chlormethylat. Zerfließliche Blättchen, sll. in W. $[\alpha]_D$ = −4,4° (in W. p = 4,1). — Chloroplatinat, $(C_{13}H_{26}N)_2H_2PtCl_6$. Glänzende Nadeln aus A., F. 242° unter Zers. *Äthylbornylamin*, $C_{10}H_{17}NHC_2H_5$, 120 g salzs. Bornylamin werden in 750 ccm A. gelöst, mit 75 g Natron und nach und nach mit 75 g Bromäthyl versetzt und 8 Stunden gekocht. Farbloses Öl, Kp_{758}. 215—216°. $[\alpha]_D^{21}$ = +93,0°, D^{21}. 0,8947. In Bzl. (0,5077 g in 25 ccm). $[\alpha]_D^{15}$ = +90,3°. In A. (0,6682 g in 25 ccm). $[\alpha]_D^{15}$ = +75,4°. — Chlorhydrat. Weiße Blättchen aus W. F. über 250°. $[\alpha]_D$ = +35,6° (in W. p = 1,3). — Jodhydrat. Dünne, durchsichtige Platten. $[\alpha]_D$ = + 26,6° (in A. p = 2,0). — Nitrit, $C_{12}H_{23}N\cdot HNO_2$. Nadeln aus Essigester, wl. in W. Zers. sich bei 194°. — Chloroplatinat, $(C_{12}H_{23}N)_2H_2PtCl_6$. Rote Prismen aus A., F. 238° unter Zers. — Nitrosamin. Gelbliches Öl. *Acetylverbindung*. Hellgelbes Öl, Kp_{765}. 285—290°. *Benzoylverbindung*, $C_{19}H_{27}NO$. Durchsichtige Prismen aus A., F. 93—94°. $[\alpha]_D^{21}$ = −65,2° (in A. 0,6903 g in 25 ccm). *Dimethyläthylbornylammoniumjodid*, $C_{10}H_{17}N(CH_3)_2(C_2H_5)J$. Weiße Nadeln aus W., F. 270° unter Zers. $[\alpha]_D^{18}$ = −3,3 (in A. p = 2,0). *Diäthylbornylamin*, $C_{10}H_{17}N(C_2H_5)_2$. 50 g salzs. Bornylamin werden in 300 ccm A. mit 30 g Kalihydrat u. 90 g Jodäthyl einige Stunden gekocht und die Basen in gewohnter Weise mit Natriumnitrit getrennt. Farbloses Öl, Kp_{750}. 232—234°. In Bzl. (0,3991 g in 25 ccm). $[\alpha]_D^{15}$ = +62,6°. In A. (0,4952 g in 25 ccm). $[\alpha]_D^{22}$ = + 50,5°. — Chloroplatinat. $(C_{14}H_{27}N)_2H_2PtCl_6$. Rote Prismen aus k. A., F. 203°. *Propylbornylamin*, $C_{10}H_{17}NHC_3H_7$. 60 g Bornylaminchlorhydrat werden in 400 ccm Alkohol gelört und mit 60 g Propyljodid und der berechneten Menge Ätznatron erhitzt. Die Base wird durch das Nitrosamin isoliert. Farbloses Öl, Kp_{769}. 234°, D^{18}. = 0,8919. $[\alpha]_D^{18}$ = +89,0°. In Bzl. (0,6051 g in 25 ccm). $[\alpha]_D^{15}$ = +87,1°. In A. (0,5210 g in

25 ccm). $[\alpha]_D^{16} = +72,0°$. — Chlorhydrat. Weifse Schuppen. $[\alpha]_D = +34,4°$. (In A. p = 2,0). — Jodhydrat. Hellgelbe Prismen, wl. in k. W. $[\alpha]_D = +25,0°$. (In A. p = 1,7). — Chloroplatinat, $(C_{13}H_{25}N)_2H_2PtCl_6$. Rote, prismatische Nadeln aus salzs.-haltigem A. Zers. sich bei 231°. *Benzoylverbindung*, $C_{20}H_{29}NO$. Weifse Nadeln aus verd. A., F. 85—86°. $[\alpha]_D^{14} = +60,3°$. (In A. 0,4902 g in 25 ccm). *Dimethylpropylbornylammoniumjodid*, $C_{10}H_{17}N(CH_3)_2(C_3H_7)J$. Glänzende Blättchen aus W., F. 204—205°. $[\alpha]_D = -4,1°$ (in A. 0,5086 g in 25 ccm). *Isopropylbornylamin*, $C_{10}H_{17}NHC_3H_7$. Farbloses Öl, Kp_{769}. 223°. D^{14}. = 0,8861. $[\alpha]_D^{14} = +84,0°$. In Bzl. (0,5008 g in 25 ccm). $[\alpha]_D^{16} = +81,1°$. In A. (0,5035 g in 25 ccm). $[\alpha]_D^{16} = +63,3°$. — Chloroplatinat. Rote, durchsichtige Krystalle. Zers. sich bei 240°, sll. in A. *N-Butylbornylamin*, $C_{10}H_{17}NHC_4H_9$. 40 g Bornylaminchlorhyrat werden in 300 ccm A. mit der berechneten Menge Butyljodid und Ätznatron einige Stunden erhitzt und die Base durch das Nitrosamin isoliert. Farbloses, etwas dickliches Öl, Kp_{760}. 249—251°. D^{15}. 0,8902. $[\alpha]_D^{15} = +81,7°$. In Bzl. (0,4867 g in 25 ccm). $[\alpha]_D^{16} = +80,3°$. In A. (0,4983 g in 25 ccm). $[\alpha]_D^{16} = +64,8°$. — Chlorhydrat. Lange Nadeln aus h. W. $[\alpha]_D = +32,7°$ (in A. p = 2,0). — Jodhydrat, wl. in W. $[\alpha]_D = +23,8°$ (in A. p = 2,0). — Chloroplatinat, $(C_{14}H_{27}N)_2H_2PtCl_6$. Rote Blättchen aus A., F. 227° unter Zers. — Nitrit. Seidige Nadeln aus Essigester, die bei 195° erweichen, wl. in k. W. *Dimethylbutylbornylammoniumjodid*, $C_{10}H_{17}N(CH_3)_2(C_4H_9)J$. Lange, seidige Nadeln aus W., F. 178°. $[\alpha]_D = -3,1°$ (in A. p = 2,0). *Benzylbornylamin*, $C_{10}H_{17}NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. 50 g Bornylaminchlorhydrat werden in 300 ccm A. mit 50 g Benzylchlorid und der berechneten Menge Ätznatron 12 Stdn. erhitzt. Farbloses, stark lichtbrechendes Öl, Kp_{40}. 313—315°. $[\alpha]_D^{17} = +82,2°$. D^{17}. = 0,9818. In Bzl. (0,5025 g in 25 ccm). $[\alpha]_D^{14} = +84,1°$. In A. (0,5571 g in 25 ccm). $[\alpha]_D^{20} = +75,7°$. — Chlorhydrat. Nadeln aus W., wl. in k. W. F. über 250°. $[\alpha]_D^{?} = +35,8°$ (in A. p = 1,7). — Chloroplatinat, $(C_{17}H_{25}N)_2H_2PtCl_6$. Rote Nadeln aus h. A. Zers. sich bei 242°. *o-Nitrobenzylbornylamin*, $C_{10}H_{17}NHCH_2 \cdot C_6H_4NO_2$. 40 g Bornylaminchlorhydrat werden in 300 ccm A. u. 46 g o-Nitrobenzylchlorid und der berechneten Menge Ätznatron 8 Stunden erhitzt. Hellgelbe, kleine Prismen, die sich am Licht bräunen. F. 39—40°, ll. in Bzl. mit gelber Farbe. In Bzl. (0,5082 g in 25 ccm). $[\alpha]_D^{15} = +74,0°$. In A. (0,5068 g in 25 ccm). $[\alpha]_D^{22} = +61,2°$. — Chlorhydrat. Farblose Schuppen von bitterem Geschmack. $[\alpha]_D = +113,2°$ (p = 2,0). — Chloroplatinat, $(C_{17}H_{24}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$. Hellrote Nadeln aus salzsäurehaltigem A. Zersetzt sich bei 235°. *p-Nitrobenzylbornylamin*, $C_{10}H_{17} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Analog dargestellt. Schwefelgelbe Prismen, F. 60—61°. In Bzl. (0,5082 g in 25 ccm). $[\alpha]_D^{15} = +77,9°$. In A. (0,5037 g in 25 ccm). $[\alpha]_D^{22} = +66,6°$. — Chlorhydrat. Farblose Blättchen, F. über 250°. $[\alpha]_D = +20,3°$ (in A. p = 2,0). — Chloroplatinat, $(C_{17}H_{24}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$. Rote, durchsichtige Prismen aus salzsäurehaltigem A. Zersetzt sich bei 234°. (J. Chem. Soc. London **75**. 934—54. Oktober. London. Royal College of Science. South Kensington.) POSNER.

Physiologische Chemie.

A. Fleroff, *Über einen histonähnlichen Körper aus Thymus.* Da nach KOSSEL eine engere Beziehung des Histons zu den Protaminen besteht, sollte untersucht werden, ob tierische Gewebe, die reich an Histon sind, auch Protamine enthalten. Durch Auskochen der mit A. u. Ä. extrahierten Thymusdrüse mit 2%ig. Schwefels., Fällen mit A., Lösen der aus dem Pikrat dargestellten Substanz in W. und Fällen mit A. wurde eine Substanz von der Zus. C = 51,77%, H = 8,06%, N = 17,72%, S = 1,99% erhalten. Die wss. Lsg. reagierte alkal., Ammoniak in wss. Lsg. fällte selbst im Überschusse nicht. Sie gab die Biuretrk., schwach die MILLON'sche, wurde gefällt durch Phosphorwolframs., Gerbs., Ferrocyankalium u. Essigs., Natriumpikrat,

Jodquecksilber-Jodkalium, nicht durch Jodjodkalium, Natriumchromat, Sublimat, Chlornatrium, Zinksulfat, Salpeters. Ferner wurde ein histonähnlicher, durch Ammoniak fällbarer Körper von der Zus. C = 52,37%, H = 7,7%, N = 18,35%, S = 0,62% isoliert. Die durch Ammoniak nicht fällbare, schwefelreiche Substanz wird als *Parahiston* bezeichnet. Es unterscheidet sich in seinem Verhalten sowohl vom Protamin als Histon, wird selbst bei Ggw. von Ammonsalzen nicht durch Ammoniak gefällt. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 307—12. 5/10. [21/7.] Marburg. Physiol. Inst.) SIEGFR.

N. Morkowin, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Protamine.* Aus dem Sperma vom Seehasen (Cyclopterus lumpus) wurde das Sulfat eines protaminähnlichen Körpers, des *Cyclopterins*, erhalten, das sich aus W. als dickflüssiges, hellbraunes Öl ausscheidet. Es giebt intensive MILLON'sche Rk., Biuretrk. mit rosa Farbenton, wird gefällt durch A., Natriumpikrat, Ferrocyankalium, Jodjodkalium, Kaliumchromat, Sättigen mit Kochsalz und Ammoniumsulfat, WITTE's Pepton bei Ggw. von Ammoniak. Salpeters. fällt bei Ggw. kleiner Mengen Kochsalzes nicht, ebenso nicht Ammoniak. Das Cyclopterin unterscheidet sich von den bekannten Protaminen durch den positiven Ausfall der MILLON'schen Rk. und einen bedeutend geringeren Sauerstoffgehalt. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 313—17. 5/10. [22/7.] Marburg. Physiologisches Institut.) SIEGFRIED.

G. v. Bunge, *Über die Zusammensetzung des Knorpels vom Haifisch.* P. PETERSEN und F. SOXHLET (J. pr. Chem. [N. F.] **7**. 181) haben die auffallende Mitteilung gemacht, daſs der Knorpel des Haifisches Soymnus borealis 16,69% Kochsalz enthalte. Nach den Analysen des Vf.'s ist diese Angabe unrichtig. 100 Gewichtsteile des frischen Knorpelgewebes enthielten: Wasser 92,779, Trockensubstanz 7,221, Organische Stoffe 5,916, Anorganische Stoffe 1,305, K_2O 0,1540, Na_2O 0,6590, CaO 0,0243, MgO 0,0123, Fe_2O_3 0,0002, Cl 0,4832, P_2O_5 0,0814. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 300—2. 5/10. [18/7.].) SIEGFRIED.

Ernst P. Pick, *Zur Kenntnis der peptischen Spaltungsprodukte des Fibrins. I. Teil.* Durch 3—4-stünd. Kochen einer Lsg. primärer Albumosen mit dem gleichen Volum 95%ig. A. lassen sich mindestens zwei Körper trennen, von denen der eine durch einen Alkoholgehalt von ca. 30% fällbar ist, während der andere in mehr als 65%ig. A. l. ist. Beide werden durch Ammonsulfatlsg. von derselben Konzentration gefällt. Die durch A. l. fällbare Substanz ist die Heteroalbumose, die schwer fällbare die Protalbumose. Zur Darst. dieser Albumosen dient folgendes Verf.: Die warme 40%ig. wss. Lsg. von WITTE's Pepton wird mit dem doppelten Vol. 95% ig. A. versetzt. Nach 12-stünd. Stehen wird der teigartige Nd. auf Heteroalbumose, die alkoh. Lsg. auf Protalbumose verarbeitet. Die wss. 10%ig. Lsg. des abgepreſsten Nd. wird nach Neutralisation mit Schwefels. mit dem gleichen Vol. gesättigter Ammonsulfatlsg. vermischt, die ausgeschiedene Albumose nochmals in W. zu 10%iger Lsg. gel. und wieder mit Ammonsulfatlsg. gefällt. Der Nd. wird wiederholt in W. gel. und durch Zusatz des halben Volums A. gefällt. Nach Filtrieren, Waschen mit 32%ig., dann 95%ig. A. und Ä. wird die Heteroalbumose als weiſses Pulver in einer Ausbeute von 5—8% des Rohmateriales erhalten. — Die Protalbumose wird aus der alkoh. Lsg. gewonnen, indem der Rückstand derselben in W. gel. und die 10%ig. Lsg. mit dem gleichen Volum gesättigter Ammonsulfatlsg. vermischt wird. Die wss. Lsg. wird, wenn in ihr Essigs. einen Nd. erzeugt, durch Essigs. von dieser Substanz und durch Bariumacetat von Sulfat befreit und durch viel A. gefällt. Die Ausbeute ist gering.

Die Heteroalbumose ist nicht völlig unl. in kaltem, salzfreiem W., l. sich in der Hitze auf u. scheidet sich beim Erkalten zum groſsen Teile wieder aus. Die Protoalbumose l. sich leicht in W., jedoch trübt sich die Lsg. beim Stehen unter B. eines

schleimigen Bodensatzes, der durch Zusatz von A. gel. wird. Protoalbumose wird aus der wss. Lsg. durch Salpeters. nicht oder äufserst unvollständig gefällt. Beide Albumosen geben nicht die Rkk. von MOLISCH und ADAMKIEWICZ, sie enthalten also wahrscheinlich keine Kohlehydratgruppe. Bei der Analyse wurde im Mittel erhalten für Heteroalbumose C = 55,12%, H = 6,61%, N = 17,98%, S = 1,22%, für die Protoalbumose C = 55,64%, H = 6,80%, N = 17,66%, S = 1,21% auf aschefreie Substanz berechnet. Der Schwefel ist in beiden Albumosen als bleischwärzender vorhanden. Dieser Umstand, sowie das Fehlen der Kohlehydratgruppe spricht gegen die Vorstellung, dafs diese Albumosen die Muttersubstanzen aller sonst auftretenden Spaltungsprodd. sind.

Beim Kochen mit Salzs. entstehen aus der Heteroalbumose sehr grofse Mengen durch Phosphorwolframs. fällbarer Substanzen. Tyrosin wird hierbei nicht oder nur in sehr geringen Mengen gebildet. Hingegen wurde durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lsg. Benzoës. erhalten. Der hohe Gehalt an Basenstickstoff, das Fehlen der Tyrosingruppe und der Kohlehydratgruppe, sowie das reichliche Auftreten von Glykokoll unter den Spaltungsprodd. (SPIRO, Ztschr. physiol. Ch. **28**. 186; C. Seite 571) zeigen eine Ähnlichkeit zwischen Heteroalbumose und Glutin. Die Protoalbumose lieferte bei der Spaltung Tyrosin, aber kein Glykokoll. Die Kalischmelze gab bei der Protoalbumose den Indol-, bezw. Skatolgeruch, nicht bei der Heteroalbumose.

Bei der Pepsinverdauung wurde die Heteroalbumose rasch gel., aber selbst nach 3 Wochen nicht völlig verändert. Bei den entstehenden Deuteroalbumosen und Peptonen fehlt ebenso wie in der Heteroalbumose die Kohlehydratgruppe, weshalb diese aus der Heteroalbumose entstehenden Prodd. nicht als identisch mit den direkt aus Fibrin hervorgehenden gelten können. Protoalbumose bildet sich nicht aus Heteroalbumose durch Pepsinwirkung. Ähnlich wie die Heteroalbumose verhält sich die Protoalbumose gegenüber Pepsinsalzsäure. Die Protoalbumose war selbst nach achtwöchentlicher Verdauung nicht vollständig verändert. Durch die Trypsinverdauung verschwindet die Heteroalbumose sehr rasch, es finden sich jedoch selbst nach zweimonatlicher Verdauung noch Albumosen, während die Ausscheidung von Antialbumid nicht beobachtet wurde. Das Verdauungsgemisch gab trotz dieser langen Trypsinwirkung nach Ausfällung der Albumosen eine intensive Biuretrk., was im Einklang mit der KÜHNE'schen Annahme einer Antigruppe in der Heteroalbumose, bezw. im Eiweifs steht. Hingegen lieferte die Protoalbumose kein Antipepton, so dafs in der Protoalbumose keine Antigruppe anzunehmen ist.

Die obenerwähnten Befunde, dafs die Kohlehydratgruppe in der Hetero- und Protoalbumose fehlt, und der Schwefel nur in bleischwärzender Form vorkommt, zeigen, dafs aus der Proto- und Heteroalbumose nicht im Sinne der KÜHNE'schen Schule die Deuteroalbumosen und Peptone entstehen müssen. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 219—87. 5/10. [10/7.] Strafsburg. Physiol.-chem. Inst.) SIEGFRIED.

D. Lawrow, *Über die Wirkung des Arginins auf tryptische Verdauung der Eiweifskörper.* Vf. wollte prüfen, ob die bei der pankreatischen Verdauung aus Eiweifs entstehenden Basen durch Steigerung der Alkalescenz den Verlauf der Verdauung begünstigen. Würden dann die Basen nicht nur die sauren Prodd. neutralisieren, sondern sogar eine alkalische Rk. liefern können, so würde im Darme die Trypsinverdauung durch das Auftreten der Basen beschleunigt werden. Die Verss. zeigen, dafs Arginin die tryptische Verdauung entsprechend seiner Alkalescenz fördert. Eine Anhäufung von Arginin wirkt hemmend. Ferner wirkt das Arginin auch bei der Emulgierung der Fette ähnlich wie Natriumcarbonat. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 303—6. 5/10. [20/7.] Marburg. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Paul Hoffmann, *Vergleichende Reaktionen von Antipyrin, Pyramidon und Verwandten und Schicksal des Pyramidons im Tierkörper.* Das Pyramidon unterscheidet sich von dem Antipyrin vorteilhaft dadurch, dafs es schon in sehr kleinen Dosen (0,2—0,3 g) fieberwidrig wirkt und das Herz eher anregt als schwächt.

In den Rkk. verhalten sich Antipyrin und Tolypyrin einerseits und Amidoantipyrin und Pyramidon andererseits ähnlich. Salpetrige S. giebt mit Amidoantipyrin eine Rotfärbung, mit Pyramidon eine Blaufärbung, Bromw. mit ersterem eine violette, mit letzterem eine schwarze Farbe. Nach Kobert ist das Pyramidon ein sehr empfindliches Reagens auf Blut, indem mit diesem ein Gemisch von Pyramidon und Wasserstoffsuperoxyd eine violette Färbung giebt. Amidoantipyrin giebt in diesem Falle eine rote Färbung mit Stich im Blau. — Sowohl vom Menschen als Hund wird das Pyramidon beim Passieren des Körpers zersetzt, da es im Harne nur bei grofsen Dosen nachweisbar ist. Oft, nicht immer, hat der Harn nach Pyramidongenufs eine rötliche Farbe. (Archives internationales de Pharmacodynamie et de Therapie **6**. 171—80. Rostock. Inst. f. Pharmakol. u. physiol. Chemie.) Siegfried.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. W. Clarke und **G. Steiger**, *Zur Kenntnis der Konstitution des Pectoliths, Pyrophyllits, Galmeis und Analcims.* Auf Grund früherer Unterss. von Clarke u. Schneider (Am. J. Science, Silliman [3] **40**. 303. 405. 452; **42**. 242; **44**. 378) war zu vermuten, dafs man ein Metasilikat von einem „Pseudometasilikat“ unterscheiden könne, indem bei ersterem nach dem Glühen ein Teil der SiO_2 frei u. von Natriumcarbonatlsg. aufgenommen würde. Ferner schien es möglich, durch den Grad, in welchem trockenes Ammoniumchlorid bei seiner Zersetzungstemperatur (also Chlorwasserstoffs.) auf Silikate einwirkt, Schlüsse auf die Konstitution der letzteren zu ziehen. *Pectolith* von Bergen Hill, N. J., durch etwas Carbonat verunreinigt, hatte die Zus. 1. Das W. ging in der Hauptsache erst bei Rotglut fort, so dafs es als Konstitutionsw. zu betrachten ist, u. die Formel $HNaCa_2Si_3O_9$ bestätigt wird. Nach vollständiger Entwässerung durch Glühen lösten sich in Natriumcarbonatlsg. (250 g pro Liter) im Mittel von der Kiesels. 8,68%, also nahezu $^1/_6$ der Gesamtmenge, wodurch die Annahme, dafs der Pectolith ein Metasilikat sei, Bestätigung findet. Von dem ungeglühten Pectolith brachte die Natriumcarbonatlsg. 2,07—2,55% und nach vier Tagen 4,80% der Kiesels. in Lsg. Reines W. löste kochend 1,65% der Kiesels. des ungeglühten und 1,78% der des geglühten Pectoliths, und zwar handelte es sich da in Wirklichkeit um die Extraktion eines alkal. Silikats (in dem einen Falle von der Formel $Na_2Si_2O_5$), also um eine Zersetzungserscheinung. In dem wss. Auszug des mit dem zehnfachen Quantum trockenen Ammoniumchlorids auf 350° erhitzten Pectolithpulvers fanden sich, wie früher angegeben, 20,50% des Kalks u. 6,95% des Natrons, es hatte also eine starke Zers. stattgehabt. — *Pyrophyllit* vom Deep River, N. C., mit der Zus. 2. ist augenscheinlich ein s. Metasilikat, welches nach dieser Annahme, entsprechend $2\,AlHSi_2O_6 = Al_2Si_3O_9 + SiO_2 + H_2O$, beim Glühen zerfallen oder 16,18% seiner Kiesels. in Lsg. geben müfste. Es stellte sich nun heraus, dafs kochende Natriumcarbonatlsg. von dem ungeglühten Material 0,72 u. von dem geglühten nur bis 2,84% der Kiesels. auszog, demnach bezweifeln die Vff., dafs der Phyrophyllit überhaupt ein Metasilikat sei, und halten es zum mindesten für ebenso wahrscheinlich, dafs ein basisches Salz der S. $H_2Si_2O_5$ von der Formel $Si_2O_5{=}Al{-}OH$ vorliegt. Trockenes Ammoniumchlorid wirkte nur wenig ein, es entstand ein Gewichtsverlust von 6,17 und 6,30%, der, soweit er den Wassergehalt übersteigt, auf der Verflüchtigung von ein wenig Eisen- und Aluminiumchlorid beruht. — *Galmei* ist der gebräuchlichen Formel $SiO_4{=}(ZnOH)_2$ nach ein basisches Silikat, in dem H

u. Zn in gleicher Weise gebunden sind. Die Verss. der Vff. zielten darauf, ob etwa ein Teil dieser Elemente abgespalten werden könnte, in welchem Falle die obige Formel abgeändert werden müfste. Der weifse Galmei von Franklin, N. J., hatte die Zus. 3. Das W. ging bis zur vollen Rotglut nicht in solcher Weise weg, dafs eine Abspaltung deutlich geworden wäre. Kochendes reines W. löste nichts von der normalen Substanz, Natriumcarbonatlsg. brachte hier 0,25% der Kiesels. in Lsg. Noch weniger Kiesels. ging nach dem Glühen in Lsg., sie erwies sich also gleichfalls nicht abspaltbar. Das Erhitzen bis zur Rotglut mit Ammoniumchlorid führte nahezu zur Zers. in $2ZnCl_2 + SiO_2$, dasselbe unter Beeinflussung durch einen H_2S-Strom zur Zers. in $2ZnS + SiO_2$, so dafs auch auf diesen Wegen keinerlei Abspaltung deutlich wurde. Die Schwefelwasserstoffrk. ging übrigens erst bei 400° rapid vor sich. — *Analcim* von Wassons Bluff in Neuschottland hatte die Zus. 4., die mit der der gebräuchlichen Formel $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ entsprechenden, unter 4b. angegebenen nicht befriedigend übereinstimmt. Vom W. gingen weg bei 100° 0,58%, bei 180° 1,16%, bei 260° 3,64%, bei 300° 1,57%, in schwacher Rotglut 1,90 und in voller Rotglut 0,11%, so dafs 8,38% als Konstitutionswasser zu betrachten sind. Die Natriumcarbonatlsg. zog zu wenig Kiesels. aus, als dafs ein saures Metasilikat vorliegen könnte, obwohl die empirische Formel ein normales Metasilikat nicht ausschliefst. Beim Erhitzen mit trockenem Ammounimchlorid bildete sich NaCl, während chlorfreies Ammonium vom Rückstand zurückgehalten wurde, dabei änderte sich das Gewicht fast nicht, wurde wenig Kiesels. abgespalten, verwandelte sich nahezu die Hälfte des Na in NaCl, und erwies sich das ausgewaschene NaCl nahezu ammoniumchloridfrei. Es wurde nun ermittelt, dafs 2,15% Ammonium von dem Rückstand gebunden werden, und dafs letzterem die Formel $H_2Na_2Al_4Si_8O_{24} \cdot NH_3$ zukommt. Dieselbe ist das vierfache der Analcimformel, in der die Hälfte des Na durch H u. $4H_2O$ durch NH_3 ersetzt sind. In Übereinstimmung hiermit fand Friedel (Bull. Soc. franç. Minéral. **19**. 94), dafs Analcim bis 2,04% Ammonium aufzunehmen vermag, ohne dafs sich seine Krystallform ändert, wonach das W. als W., nicht als Hydroxyl zugegen ist. Die Betrachtung der vorliegenden Analcimanalysen zeigt, dafs die meisten ebenso wenig mit der berechneten Zus. übereinstimmen, wie die der Vff. Alle aber werden verständlich, wenn man den Analcim nicht als Metasilikat, sondern als Mischung von Ortho- und Trisilikat nach der Formel $NaAl(nSiO_4 + mSi_3O_8) \cdot H_2O$ auffafst. In Anbetracht der obigen Angaben würde dann der normale Analcim $Al_4Na_4(SiO_4)_2(Si_3O_8)_2 \cdot 4H_2O$ zu schreiben sein und wie der Leucit ein Glied der Granat-Sodalithgruppe werden, wodurch dann ihre Beziehungen zu Nephelin, Albit, Prehnit, Natrolith etc. sofort verständlich würden, doch verwahren sich die Vff. dagegen, dafs mit diesem Hinweis ein abschliefsendes Urteil gegeben werden solle.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	ZnO	MnO
1.	53,34	—	0,33	—	—	0,45
2.	64,73	0,73	29,16	0,49	—	—
3.	24,15	—	0,19 (Al₂O₃ + Fe₂O₃)		67,55	—
4.	57,06	—	21,48	0,13	—	—
4b.	54,55	—	23,18	—	—	—

	CaO	MgO	Na_2O	H_2O, bez. Glühverl.	CO_2	Summe
1.	33,23	—	9,11	2,97	0,67	100,10
2.	—	Spur	—	5,35	—	100,46
3.	0,12	—	—	7,95	—	99,96
4.	0,16	—	12,20	8,96	—	99,99
4b.	—	—	14,09	8,18	—	100,00.

(Am. J. Science, Silliman [4] **8**. 245—57. U. S. Geological Survey.) Hazard.

A. H. Phillips, *Der Trapp von Rocky-Hill, N.-J.* Das holokrystallin (doleritisch) ausgebildete Gestein ist an seinen Grenzregionen unter Berücksichtigung des geringen Olivingehaltes als Olivindiabas zu bezeichnen. Die starken chemischen Differenzen innerhalb der 4000 Fuſs mächtigen Masse sind aus den unten angegebenen Analysen zu erkennen. Der Feldspat zeigt unten die Neigung, Anorthit zu werden, erreicht aber bloſs die Zus. des Bytownits, nach oben nimmt sein Kalkgehalt allmählich ab, bis er an der oberen, also zuletzt fest gewordenen Grenze fast frei von Kalk, aber reich an K_2O ist. Vf. glaubt schlieſsen zu dürfen, daſs daſs Gestein in erheblicher Tiefe unter groſsem Druck fest geworden ist. 1. Zus. des Gesteins in der Kontaktgegend, 2. in der Mitte der Masse, 3. unfern des oberen Randes, 2b. Zus. des Diallagaugits aus Nr. 2., 3b. desselben aus Nr. 3.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO
1.	51,46	1,06	13,98	2,66	8,92	—	10,49	7,59
2.	50,34	1,56	15,23	2,82	11,17	0,14	9,61	5,81
3.	56,78	1,44	14,33	5,76	9,27	0,25	5,26	1,58
2b.	47,72	—	3,44	5,93	18,34	—	11,40	12,89
3b.	48,54	—	5,50	2,77	21,25	—	10,97	7,67

	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O über 110°	H_2O unter 110°	Summe
1.	4,75		0,17	nicht best.		101,08
2.	2,93	1,02	0,20	0,07	0,19	101,09
3.	3,43	1,75	0,36	0,10	0,33	100,64
2b.	0,86	0,37	—	—	—	100,95
3b.	3,10		—	0,82		100,62

(Am. J. Science, Silliman [4] 8. 267—85. Princeton University, N.-J., John C. Green School of Science.) Hazard.

W. F. Hillebrand, *Mineralogische Notizen: Melonit (?), Coloradoit, Petzit, Hessit.* Die untersuchten Telluride stammen aus der Mother Lode Region in Californien. — Das als Melonit (?) angesprochene Material bildete rötlichweiſse, hochglänzende Körner mit einer deutlichen Spaltbarkeit, und war nicht frei von Beimengungen zu erhalten, so daſs $D^{24,5}$. 7,72 wahrscheinlich zu hoch ist. Soweit die angestellten Analysen einen Schluſs auf die Zus. zulassen, glaubt Vf., dieselbe mit 81,40 Te und 18,60 Ni angeben zu dürfen, woraus auf die Formel $NiTe_2$ (mit 81,29 Te und 18,71 Ni) zu schlieſsen wäre. Genth fand bei Material von demselben Fundort: Te 73,43, Ni 20,98, Ag 4,08, Pb 0,72 u. leitete daraus die Formel Ni_4Te_3 ab. Die beiden Analysenergebnisse lassen sich nicht in Übereinstimmung bringen, doch hält es Vf. für unwahrscheinlich, daſs zwei verschiedene Nickeltelluride vorliegen sollten. — Coloradoit fand sich nicht in zu einer Analyse hinreichender Menge auf der Norwegian Mine, dürfte aber sicher vorliegen, da alle von Genth angegebenen Eigentümlichkeiten sich konstatieren lieſsen. Mit starker Salpeters. erhitzt, überzog sich das Material mit einem unl. Quecksilbersalz, welches ein weiteres Eingreifen der S. verhinderte. Es wäre hiernach der zweite Fundort für den Coloradoit (erster Colorado) konstatiert. — Petzit mit D^{22}. etwa 8,925 von der Norwegian Mine hatte die Zus. 1, welche fast genau auf die Formel $Au_2Te \cdot 3Ag_2Te$ führt. Das Molybdän mag als Sulphid zugegen sein. — Hessit von der neuen Lokalität San Sebastian, Jalisco, Mexiko, hatte bei D^{26}. 8,24 die Zus. 2.

	Au	Ag	Te	Se	Mo	Pb	S	Fe	Zn	Summe
1.	25,16	41,87	33,21	Sp.	0,08	—	—	—	—	100,32
2.	—	61,16	36,11	—	—	1,90		0,83 [1]		100,00.

[1]) Aus der Differenz.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **8**. 295—98. Laboratory of the U. S. Geological Survey.)
HAZARD.

Ch. Palache, *Über Epidot und Granat von Idaho.* Aus den Peacock- u. White Monument-Minen kamen in Höhlungen massigen Epidots wohl entwickelte dunkelgrüne Epidotkrystalle zur Beobachtung, welche 2 Zoll Länge und Breite erreichten, gelegentlich sollen sogar fuſslange vorkommen. Dieselben zeigen krystallographisch nichts Neues, wohl aber vielfach eine Neigung, den äuſseren Begrenzungsflächen genau parallel schalig zu zerfallen, wobei die neu auftretenden Flächen den Glanz der alten besitzen und ebenso scharfe Messungen gestatten. Dieser schalige Aufbau läſst die Krystalle gelegentlich herrlich irisieren. — Granat tritt in der Peacock-Mine in zwei Formen auf, einmal hell- bis dunkelbraun gefärbt, von (101), (211) und (321) begrenzt in Quarz eingeschlossen, dann aber dunkelbraun von dodekaëdrischer Form. Die letzteren Krystalle sind $^1/_2$ mm dick von hellem Quarz ganz gleichmäſsig überwachsen, dessen Substanz einem einzigen Krystall angehört, so daſs man dem äuſseren Eindruck nach Pseudomorphosen vor sich zu haben glaubt. Gelegentlich ist der Quarz wieder von einer Epidothaut überzogen. Andere Granatkrystalle von zimmtbrauner Farbe enthalten im Inneren Calcit regelmäſsig schalig eingeschaltet. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **8**. 299—302. Harvard University.) HAZARD.

P. Termier, *Über die chemische Zusammensetzung und die optischen Eigenschaften des Leverrierits.* D. 2,598. Die Analyse des sorgfältig gereinigten Materiales ergab die Werte unter 1, nachdem bei 110° getrocknet worden war. Der Glühverlust kommt zum bei weitem gröſsten Teil auf Wasser, doch war auch organische Substanz vorhanden, indem bei 500° die Substanz weiſs wurde. Der Formel $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot (H_2K_2)O$ würden die Zahlen unter 2 entsprechen:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Wasser, bezw. Glühverlust	Summe
1.	49,90	37,02	3,65	0,30	Sp.	1,13	8,65	100,65
2.	50,00	42,50	—	—	—	—	7,50	—

Nach der Analyse kann man das Mineral nicht als Kaolinvarietät betrachten, eher ist die Auffassung als Muskovit möglich, der im Gegensatz zum normalen viel Wasser und wenig Kalium enthält. Die Doppelbrechung erwies sich immer als negativ, der Winkel der optischen Axen als sehr schwankend. (Bull. Soc. franç. Minéral. **22**. 27—31.) HAZARD.

G. Friedel, *Neue Studien über die Zeolithe.* (Fortsetzung von **99**. I. 1045). *Mesotyp* (aus der Auvergne u. von Salesl in Böhmen) verhielt sich abweichend vom Analcim und Chabasit, welche, vorausgesetzt, daſs die Erwärmung nicht bis zum Schmelzen getrieben wird, das W. in ganz gesetzmäſsiger Weise ohne sonstige Änderung abgeben und beim Abkühlen wieder aufnehmen. Bei einer Erwärmung bis 250° wächst der Wasserverlust des Mesotyps langsam, aber stetig, jeder Grad hat sein Gleichgewicht und bei geringen Temperaturerniedrigungen wird W. aufgenommen, ganz wie es bei anderen Zeolithen der Fall ist. Von 250° an steigt der Wasserverlust rapider, um 280° herum wird in einem Intervall von 10° fast das gesamte W. ausgetrieben, und vor 285° ist das Mineral vollständig entwässert. Läſst man den Mesotyp nun abkühlen, so nimmt er rasch W. wieder auf, und zwar bis

zu 3% seines Gewichtes mehr, als er vorher hatte, er kehrt also nicht in seinen natürlichen Zustand zurück. Erwärmt man nun von neuem, so geht der Wasserverlust viel rapider vor sich, als das erste Mal, und wiederholt man die Prozedur, so sinkt beim Abkühlen die Wasseraufnahmefähigkeit so rapid, dafs Vf. überzeugt ist, das Mineral würde schliefslich überhaupt unfähig, W. aufzunehmen. Hat der normale Mesotyp $9\frac{1}{2}$% W., so nimmt er nach fünfmaligem Erwärmen nur noch $4\frac{1}{2}$, nach sechsmaligem nur noch $3\frac{1}{2}$% W. auf, und dabei geschieht die jedesmalige Wasseraufnahme immer langsamer. (Die Zahlenangaben beziehen sich auf das Vorkommnis aus der Auvergne, für den Mesotyp von Salesl lauten sie, wie der abweichende Wassergehalt erwarten läfst, etwas anders.) Vf. sieht in dem geschilderten Verhalten einen neuen Beweis für die Richtigkeit seiner Theorie, dafs bei den Zeolithen das W. nur mechanisch eingelagert sei. (Bull. Soc. franç. Minéral. **22**. 84—91.)

Hazard.

K. Bauer, *Beiträge zur experimentellen Petrographie.* Die beschriebenen Versuche bilden die Fortsetzung der unter Doelter von C. B. Schmutz (N. Jahrb. für Mineral. **1897**. II. 124—58) begonnenen und beschränken sich auf Glimmerschiefer, Granite, Diorite, Phonolithe, Leucitlaven, Nephelinbasalt und Andesit, sowie auf die Zusammenschmelzung von Gesteinen. Es wurden entweder die Konstituenten der Gesteine, also die entsprechenden Mineralien, in Pulverform gemischt oder die Gesteine selbst gepulvert und umgeschmolzen, oder es wurden nach Gesteinsanalysen hergestellte Mischungen verwendet. In der Mehrzahl der Experimente wurden Schmelz- oder Krystallisationsmittel beigemengt und die Mischung in kleinen Platincylindern im Fourquignon-Leclerq-Ofen erhitzt. Die Cylinder wurden, an Platindrähten befestigt, tiefer in den Ofenkonus eingesenkt, als bei Schmutz u. hierdurch rascheres Schmelzen u. längere Abkühlungsdauer erzielt. Rose'sche Porzellantiegel wurden nur selten benutzt. Die mit Princep'schen Legierungen oder nach den von Doelter (Chemische Mineralogie) korrigierten Angaben Plattner-Kerl's (Chemiker-Kalender 1892) gemessenen Temperaturen schwankten zwischen 850 und 1500° (bei Glimmerschiefer-Graniten) und wurden mit einem durch ein Wasserstrahlgebläse erzeugten Gemenge von Leuchtgas und Luft erzielt. Das Gebläse funktionierte nicht immer gleichmäfsig, so dafs gelegentlich blofs glasige Erstarrungsprodd. resultierten. Für die Krystallisation und die Herabsetzung des F. wurden beigemengt: CaF_2, $NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2 + 6H_2O$, $LiCl_2$, $B(OH)_3$, $NaHPO_4 + 12H_2O$, NH_4Cl, $Na_3VaO_4 + 10H_2O$, $Na_2WoO_4 + 2H_2O$, $K_2WoO_4 + 2H_2O$, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ oder $SnCl_2$. Die Schmelzen erstarrten mikrophanerokrystallin, mikrokryptokrystallin oder, wie angegeben, auch zu Glas. Bezüglich der Versuchsreihen sei auf das Original verwiesen, aus den Ergebnissen folgendes hervorgehoben: Mit dem Ofen läfst sich die Abkühlungstemperatur nicht lange Zeit beibehalten, auch zeigt das Gebläse Mifsstände, so dafs für die Schmelzen Oetling's Apparat (Tschermak's Mitteilungen **17**. 1897) vorzuziehen sein dürfte. Die Verwendung reichlicheren Materiales dürfte, wie von vielen Seiten hervorgehoben, die Resultate wesentlich bessern. In bezug auf die Schmelzmittel und agents crystallisateurs fand Vf. die W. der Wolframate namentlich für Darstellung des Quarzes bestätigt. Bors. begünstigte die Entstehung der Hornblende. Zusatz von Lithiumchlorid liefs in Verbindung mit Fluoriden keinen Lithionglimmer in der Mischung entstehen. Die Chloride scheinen nur den Lösungsprozefs zu beschleunigen. Quarz erhielt Vf. aus einem Orthoklas-Albit-Glimmer-Hornblendegemisch mit Kaliumwolframat-Bors.- und Dinatriumphosphatzusatz, derselbe mufs also durch Abspaltung (wohl aus Glimmer) entstanden sein. Hornblende entstand (wohl aus Augit) aus hornblendefreiem Phonolith-Nephelinbasaltgemisch. Von Feldspäten entstanden Orthoklas und Albit selten, Anorthit häufiger, Verbindungsglieder von diesem zum Labrador, sowie letzterer am häufigsten. Melilith statt Glimmer bildet sich leicht, wenn sich infolge zu grofser Hitze die Fluordämpfe rasch

verflüchtigen. — Vf. schlägt den Einfluſs der Temperatur sehr hoch an und glaubt, daſs es mit genau regulierbaren Öfen im Belieben des Experimentators liegen wird, Gesteine der verschiedensten Art herzustellen. Wasser und Druck, die derzeit leider nicht in das Experiment eingeführt werden können, haben natürlich einen gleich mächtigen Einfluſs. Von der Genauigkeit der Temperaturbestimmung erwartet Vf. auch die Lösung der Frage nach der Wirksamkeit der Schmelzmittel. So wie in der Natur ein u. dasselbe Erstarrungsgestein einerseits in petrographisch u. chemisch verschiedene Glieder zerfällt, andererseits aber auch petrographisch verschiedene, hingegen chem. gleiche Glieder liefert, so erhielt Vf. auch aus 1. Granitmischung, 2. einem Dioritgestein, 3. aus Phonolithmischung allemal Phonolithpechstein, während andererseits ein Nephelinbasalt einmal wieder Nephelinbasalt, zwei andere Male aber Limburgitglas lieferte. Durch derartige petrogenetische Experimente dürfte in erster Linie die Prüfung der Kerntheorie Rosenbusch's möglich sein. Lagorio gegenüber betont Vf. den Einfluſs der Abkühlungsdauer auf die mehr oder weniger vollkommen krystalline Ausbildung der Grundmassengemengteile und Morozewicz gegenüber denjenigen der agents minéralisateurs, welch' letzteren dieser Forscher keinerlei Bedeutung einräumt. (N. Jahrb. f. Mineral. **12**. Beilageband. 535—80. Graz.) Hazard.

H. S. Washington, *Analysen italienischer vulkanischer Gesteine.* Trachyte der Phlegräischen Felder. 1. Das Material stammt von einem dichten Lavastrome der Südseite des Monte Nuovo, läſst mikroskopisch nur glitzernde Alkalifeldspätchen erkennen, gehört zum Ponzatypus Rosenbusch's und besitzt hyalopilitisch-trachytische Struktur. Die Grundm. gelatiniert leicht mit HCl und scheint in der Hauptsache aus Sodalith zu bestehen. Den Anorthit, Olivin und Leucit früherer Autoren konnte Vf. nicht konstatieren. 2. Trachyt vom Monte Cuma, und zwar von der Westseite der alten Akropolis. Alkalifeldspatleistchen und blaſsgrüne Ägirinaugite liegen in einer glasfreien, aus denselben Mineralien nebst Magnetit bestehenden Grundm., in welcher die vorhandenen Lücken durch Sodalith ausgefüllt werden. — Die mineralische Zus. des Trachyts vom Monte Nuovo kann nicht hinreichend sicher angegeben werden, die des Trachyts von Cuma steht unter 2b. — Trachyte von Ischia, und zwar 3. vom Monte Rotaro und 4. von Marecocco zeigten mikroskopisch nichts Neues und stimmen so nahe überein, daſs unter 3b eine Angabe des mineralischen Gehaltes für beide Vorkommnisse genügt. — Die Diskussion dieser vier Trachytanalysen u. der Vergleich derselben mit solchen anderer italienischer Vulkangesteine legen den Gedanken nahe, daſs in Italien drei annähernd parallele Vulkanspalten vorhanden sind. Als älteste und westlichste kann man vielleicht eine durch Linosa und Lampedusa, südwestlich von Malta, durch Pantelleria nach Sardinien verlaufende angeben. Die mittlere zieht durch Capraia, die Ponzainseln, Ischia, die phlegräischen Felder, die liparischen Inseln und endet wahrscheinlich auf Sicilien mit dem Ätna u. dem Val di Noto. Die östlichste endlich verläuft auf dem Festland von Bolsena und Viterbo über das Albaner Gebirge nach dem Vesuv. Es ist interessant, daſs, je weiter man zum mindesten auf den besser bekannten beiden letzteren Linien nach Süden fortschreitet, desto mehr die vulkanische Thätigkeit bis zur Jetztzeit heranreicht, und daſs die so nahe zusammenliegenden Herde Vesuv u. Phlegräische Felder durchaus nicht zusammengehören. Was die chemische und mineralische Natur anlangt, so werden die Prodd. der östlichsten Spalte charakterisiert durch reichliches K_2O u. CaO u. die Anwesenheit von Leucit, die der mittleren ebenfalls durch reich-

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O
1.	60,33	Spur	18,74	2,84	1,29	Spur	0,38	1,15	7,15
2.	59,79	Spur	19,71	2,95	1,08	Spur	0,36	1,19	6,79
3.	61,62	0,87	18,24	2,36	1,28	Spur	0,56	1,44	5,77
4.	61,88	0,69	18,21	2,19	1,38	Spur	0,61	1,15	6,89

	K_2O	H_2O	Cl	Summe	ab O=Cl	Summe
1.	7,30	0,56	0,43	100,17	0,11	100,06
2.	7,10	0,24	0,53	99,74	0,13	99,61
3.	7,60	0,78	0,15	100,67	0,03	100,64
4.	6,72	0,37	0,30	100,39	0,07	100,32

	Orthoklas	Albit	Sodalith	Diopsid	Ägirin	Magnetit
2b.	42,2	34,4	11,1	4,9	6,5	0,9
3b.	39,5	47,1	4,7	4,6	1,4	2,7

liche Alkalien, unter denen aber Na_2O eher überwiegt, und das Fehlen des Leucits, bei denen der westlichsten Linie endlich überwiegt Na_2O entschieden, u. stellen sich Natriummineralien, wie Änigmatit, Ägirin und Nephelin ein. (Am. J. Science, Silliman [4] 8. 286—94.) Hazard.

R. Nasini und **R. Salvadori**, *Betrachtungen über die Analysen des Wassers von Bagnoli.* Dieses bakteriologisch reine W., $D^{18}{}_4$. 1,000 14, enthält im Liter:

	Formel	Gramme		Formel	Gramme
Lithium	Li	0,000 005	Titansäure	TiO_2	0,000 025
Kalium	K	0,003 82	Chlor	Cl	0,007 76
Natrium	Na	0,009 35	Schwefelsäurerest . .	SO_4	0,029 52
Magnesium	Mg	0,004 175	Kohlensäurerest . .	CO_3	0,016 22
Calcium	Ca	0,008 67	Organ. Substanzen, Verlust	—	0,006 065
Aluminium	Al	0,000 64			
Eisenoxyd	Fe_2O_3	0,000 59			
Kieselsäure	SiO_2	0,073 36	Gesamtrückstand bei 160° .		0,160 200

Im W. finden sich noch geringe Spuren von Ru, Mn, Sr, J, Phosphors. und Bors. Absorbierter O im Liter 0,000 30 g. In französischen Graden ausgedrückt, beträgt die Gesamthärte 5,33, die permanente 5,00; die Temperatur hält sich konstant bei 21°. Das W. eignet sich einerseits gut als Tafelwasser, andererseits dürfte es auch wie das W. von Fiuggi therapeutische Verwendung bei Anämie, Chlorose etc. finden. (Gaz. chim. ital. 29. II. 161—80. 22/9. [Juli.] Allgem. Chem. Univ.-Inst. Padua.) Roth.

Charles Lepierre, *Fluor in einigen Mineralwässern.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21. 863—64. 5/10. Coimbra. — C. 99. II. 77.) Hesse.

Analytische Chemie.

George T. Dougherty, *Die Bestimmung des Kohlenstoffs in Stahl und Eisen ohne Verbrennungsapparate.* Vf. empfiehlt folgende von ihm ausgearbeitete, sehr genaue Schnellmethode, die sich bisher bei Vergleichsanalysen bestens bewährt hat. Zur Bestimmung des Graphits werden 1 g Späne mit 60 ccm Salpeters., D. 1,135, bis zur Lsg. schwach erwärmt, dann einige Minuten gekocht, ohne aber unnötig einzudampfen. Die Säure mufs genau die vorgeschriebene Konzentration haben. Ein Gooch-Tiegel wird zuerst nur mit Platte u. Deckel gewogen, dann mit einer Scheibe aschenfreien Filterpapieres, die Lösung wird durch ihn mit Hilfe einer Luftpumpe filtriert, fünfmal mit h. 10%ig. Salpeters., 2—3-mal mit h. W. ausgewaschen, der Tiegel bei 115—120° getrocknet, gewogen, der Graphit über einer Bunsenflamme verbrannt. Das letzte Gewicht abzüglich der Tiegeltara giebt die vorhandene SiO_2, das erste Gewicht abzüglich der Tiegeltara mit Filter und der SiO_2 den Graphit. Bei

Füllung des GOOCH-Tiegels mit Asbest gehen Filtration u. Verbrennung langsamer von statten.

Zur Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs werden 1—2 g Späne in einem Becherglase mit 60—100 ccm einer mittelwarmen 33%igen Lsg. von Kupfer-Kaliumchlorid, die durch 5% konz. HCl angesäuert ist, unter tüchtigem Schwenken, das die Lsg. befördert, gelöst. Hierbei scheidet sich, wie Vf. entdeckt hat, der Kohlenstoff nicht als solcher, sondern in Form einer organischen Verb. ab, die bisher noch unbekannt ist, aber im Durchschnitt von Bestimmungen aus mehreren Stahlsorten 67,5% C enthält. Man wägt wie oben einen GOOCH-Tiegel erst für sich, dann mit einer Filterpapierscheibe, filtriert, wäscht zuerst zweimal mit h. verd. HCl (1 : 3), zweimal mit h. W., viermal mit h. Salpetersäure, D. 1,135, zweimal mit h. W. und trocknet bis zur Gewichtskonstanz, ohne hierbei über 120° hinauszugehen. Der Tiegelinhalt besteht aus Graphit der organischen Kohlenstoffverb., SiO_2 und öfters etwas CuO. Indem man hiervon den besonders nach obigem Verf. ermittelten Graphit u. den Glührückstand abzieht, erhält man durch Multiplikation des Restes mit 0,675 den Gehalt an gebundenem Kohlenstoff. Bei Ferromangan ist stets Kupfer vorhanden. Man mufs deshalb in einem Sauerstoffstrom verbrennen oder den Tiegel mit Asbest füllen. Der Faktor ist hier 0,8 und höher. Vf. behält sich vor, die Methode auch für Ferromangan auszuarbeiten. (Chem. News **80**. 121—22. 8/9. Chicago.) WOY.

F. Chevalet, *Zur Bestimmung der Kohlensäure in Ammoniakwässern.* Vf. bedient sich hierzu eines dem GEISSLER'schen CO_2-App. fast gleichenden App., beschickt das Hauptgefäfs mit angesäuerter Kupferchlorürlsg. und läfst das Ammoniakwasser aus dem sonst als Säurebehälter dienenden Ansatzrohre einfliefsen, erwärmt leicht u. erhält CO_2 aus der Gewichtsabnahme des gewogenen App. Es ergab sich, dafs die schwachen Ammoniakwässer relativ am meisten CO_2 u. H_2S enthalten, wonach man das Gas möglichst mit reinem W. waschen sollte. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 295 bis 296. 15/9.) WOY.

Rudolf Woy, *Über die Methode von Stutzer und Hartleb zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure, bezw. des in der Ackererde enthaltenen kohlensauren Kalkes.* Anknüpfend an die Kritik von SCHÜTTE über obige Methode (S. 682) weist der Vf. darauf hin, dafs Chlorammonium, wie Ammonsulfat bei andauerndem Kochen schon für sich NH_3 abgeben, und hierbei in bekannter Weise ihre vorher neutralen Lsgg. sauer werden. Diese Dissociation der Ammonsalze macht die Methode ungenau. (Z. öffent. Ch. **5**. 400—1. 30/9. [7/9.] Breslau.) WOY.

Deroide, *Die Gehaltsbestimmung von Wasserstoffsuperoxyd.* Von der zur Bestimmung des H_2O_2 brauchbaren Methoden spricht sich Vf. für die Titration mit $KMnO_4$ aus. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 292—95. 15/9.) WOY.

F. A. Gooch u. Frederick H. Morley, *Jodometrische Bestimmung des Goldes.* PETERSON hat (Z. anorg. Ch. **19**. 63; C. **99**. I. 380) angegeben, beim Bestimmen kleiner Goldmengen vermittels Titrierens mit Natriumthiosulphat würde um die Hälfte mehr Thiosulphat zur Hervorbringung der dem Ausbleichen vorangehenden schwachen Rosafarbe aus dem charakteristischen Jodstärkeblau verbraucht, als erforderlich wäre, wenn das Thiosulphat in der gewöhnlichen Weise in das Tetrathionat überginge. Vf. weist experimentell nach, dafs diese Angabe nicht zutrifft, sondern dafs das Thiosulphat in normaler Weise auf das durch Goldchlorid u. Natriumjodid frei gemachte Jod einwirkt. Zu beachten ist besonders, dafs bei dem Abdampfen des Lösungsmittels keine Reduktion des Goldchlorids stattfindet. Vf. erreichte dies durch Behandlung der Lsg. mit Ammonium im Überschufs, gelindes Kochen, Ansäuern mit Salzs.; Erhitzen, falls notwendig, um das Ammoniumpräzipitat wieder zu

lösen, erneutes Behandeln mit Ammonium, Erhitzen u. nochmaliges Ansäuern. Auf das zweite Zusetzen von Ammonium bildete sich bei den Goldmengen, mit denen Vf. arbeitete, kein Nd. mehr. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **8**. 261—66. Kent Chemical Laboratory, Yale University.) HAZARD.

W. E. Ridenour, *Wasserstoffsuperoxyd als Reagens für Salicylsäure.* Vf. stellte fest, dafs bei Ggw. von Ammoniumcarbonat Salicyls. auf Zusatz einer ca. 2,3%igen Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd eine cherryrote Färbung giebt. Andere Substanzen, welche Vf. prüfte, lieferten diese Rk. nicht, so dafs er sie charakteristisch für Salicylsäure ansieht. (Amer. J. Pharm. **71**. 414—16.) PROSKAUER.

F. H. Alcock und **T. H. Thomas**, *Die Prüfung des Chloralhydrats nach dem britischen Arzneibuche.* 4 g Chloralhydrat sollen nach der Vorschrift mit 30 ccm n. NaOH behandelt, nicht mehr als 6 ccm n. Schwefels. zur Neutralisation der verbliebenen Lauge verbrauchen. Beim Innehalten dieser Vorschrift wird meist ein 100% übersteigender Gehalt an Chloralhydrat gefunden, in einem Falle wurden bei einem reinen, Alkoholat nicht enthaltenden Chloralhydrat nur 2,4 ccm n. Säure verbraucht. Der Grund dieser Erscheinung ist, dafs das gebildete Chlf. weiter durch die Lauge zu NaCl und Ameisens. oxydiert wird. Bei einem diesbezüglichen Vers. brauchten 2,875 g Chlf. schliefslich in 114 Stunden 18,2 ccm n. NaOH. Die Titration sollte daher gemäfs dem Vorschlage von A. KREMEL (Year Book of Pharmacy **1887**. 126) sofort ausgeführt werden, nachdem 4 g Chloralhydrat mit 30 ccm norm. NaOH nur wenige Minuten tüchtig in verschlossenen Flaschen geschüttelt worden sind. (Pharm. Journ. **63**. 236. 9/9.) WOY.

F. Pilkington Sargeant, *Die Prüfung des Chloralhydrats nach dem britischen Arzneibuche.* Die Vorschrift des Arzneibuches (vergl. vorst. Ref.) ist auf Lsgg. des Chloralhydrats nicht anwendbar, auch für Chloralhydrat in Substanz fehlerhaft, wenn dieses vorher gelöst wird. Das Chloralhydrat mufs vielmehr direkt in die Lauge eingeschüttet werden. Die Fehlerquelle liegt in der leichten Zersetzlichkeit des Spuren A. enthaltenden Chlf., selbst durch $^1/_{10}$ n. Laugen. (Pharm. Journ. **63**. 236—37. 9/9.) WOY.

Hermann Blaser, *Zum Nachweis von Aldehyd in Äther.* Bei Herstellung der Fuchsinschwefligsäure 1 : 100 zum Nachweis von Aldehyd in Ä. wird das Fuchsin auch durch grofse Mengen SO_2 nicht völlig entfärbt; es konnte kein Fuchsin erlangt werden, das sich durch kleine Mengen SO_2 entfärben liefs. Die Anwendung gröfserer Mengen SO_2 könnte aber von störendem Einflufs auf die Rk. sein. Vf. hat deshalb eine Lsg. von Fuchsin 1 : 100 000 in der Sonne absolut farblos bleichen lassen und mit diesem Reagens sehr scharfe Rk. auf Aldehyd erhalten. (Pharm. Centr.-H. **40**. 607. 5/10. Leipzig.) WOY.

W. Lawrence Gadd, *Zur Butteruntersuchung.* Bei der Bestimmung der zur Neutralisation der flüchtigen Fettss. des Butterfettes verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n. Alkali, der REICHERT'schen Zahl, kann die Beschaffenheit der zur Verseifung benutzten alkoh. Lauge eine erhebliche Fehlerquelle sein. Mit einer frisch bereiteten alkoh. Lauge wurden für 2,5 g Fett die Zahlen 12,2—14 erhalten, mit der gleichen Lauge, nachdem sie drei Wochen ohne besondere Sorgfalt verschlossen dagestanden hatte, an demselben Butterfett die Zahlen 19,3—20,6. Benutzte man zur Verseifung dagegen frisch über KOH destillierten A. und 1 g KOH in Substanz, so waren die mit demselben Fett erhaltenen Zahlen konstant 15,6—16,3, meist 16,1, und blieben es, auch nachdem das Fett mehrere Wochen gestanden hatte. (Chem. News **80**. 113. 8/9.) WOY.

Hugo Ditz und **Franz Cedivoda**, *Über das Verhalten des Phenols und der isomeren Kresole gegen Brom mit Rücksicht auf deren quantitative Bestimmung in ihren Gemischen.* Vff. geben zunächst eine Übersicht der bisher angestellten Verss., in Phenol-Roh-Zwischen- u. Handelsprodd. die einzelnen Homologen und Isomeren quantitativ zu bestimmen. Eine derartige Trennung ist deshalb wünschenswert, da die einzelnen Teerss. recht verschieden antiseptisch und giftig wirken. Das Verf. der Vff. gründet sich auf das verschiedene Bromaufnahmevermögen der Phenole.

Nach LUNGE und KEPPLER geben die drei Isomeren des Kresols eine ähnliche Bromverb., wie das Phenol, nämlich ein Tribromid, C_6HBr_3—CH_3—OH. VAUBEL dagegen (J. pr. Chem. 2. 48. 75; C. **93**. II. 430) giebt an, daſs das o- u. p-Kresol je 2 Br, das m-Kresol 3 Br aufnimmt. Der Unterschied dieser Angaben wird, wie sich hier ergiebt, dadurch bedingt, daſs je nach der vorhandenen Brommenge verschieden viel addiert wird. Mit Rücksicht auf eine abgeschlossene, aber noch nicht veröffentlichte Arbeit von ZINCKE beschränken sich Vff. lediglich auf die ana lytische Seite.

Zur Bromierung dient eine Lsg. von KBr·$KBrO_3$ bekannten Titers, welche durch 10 ccm HCl (1 : 1) zers. wird. Nach genügender Einwirkungszeit wird tüchtig geschüttelt, damit sich die gebildeten Bromderivate zusammenballen, und durch Glaswolle, der eine 1—1,5 cm hohe Schicht Seesand aufgegeben ist, filtriert, das Filtrat mit KJ versetzt und mit Thiosulfat zurücktitriert. Je nach der vorhandenen Brommenge nehmen o- und p-Kresol 2 oder 3 Br, Phenol und m-Kresol 3 oder 4 Br auf. Der Überschuſs an Brom muſs etwa $^1/_4$ der theoretisch nötigen Menge betragen. Die vierfach gebromten Phenole und m-Kresole geben das vierte Br an KJ wieder ab, nicht aber die beiden anderen das dritte Br. In allerdings nur sehr geringer Menge wird durch Brom als Oxydationsmittel die B. von Rosols. oder einer dieser ähnlichen S. veranlaſst.

Vorausgesetzt ist, daſs das Gewicht der Gesamtphenole bekannt ist, wozu dieselben isoliert und trocken gewogen werden müssen (vgl. DITZ u. CLAUSER, Chem.-Ztg. **22**. 732; C. **98**. II. 831). Zur völligen Vertreibung des auch bei 100° hartnäckig festgehaltenen Ä. destillieren Vff. denselben gleich aus einem Fraktionskölbchen ab und steigern dann die Temperatur 2—3-mal bis fast auf 180°, wodurch W. und Ä. vollständig, von den Phenolen aber eine nur ganz minimale Menge fortgehe. Vff.'s Unterss. führten vorläufig nur zu dem Ergebnis, daſs in Kresolgemischen die Mengen von o- u. p-Kresol einerseits, die von m-Kresol andererseits quantitativ bestimmbar sind, in Gemischen von Phenol, o- u. p-Kresol die Menge des ersteren u. die Summe der beiden letzteren.

Betrachtet man die Resultate der vorliegenden Arbeit in Beziehung auf die bisher zur Unters. von Carbolölen, Kreosotölen etc. vorgeschlagenen Methoden, so die von KOPPESCHAAR, TOTH, STOCKMEIER und THURNAUER, so ergiebt sich, daſs sie alle mit prinzipiellen Fehlern behaftet sind. Die quantitative Bestimmung des Gehaltes an Gesamtphenolen kann nur so erfolgen, daſs man unter ganz gleichen Bedingungen einmal in einem aliquoten Teile der in wss. Lsg. gebrachten, von den übrigen Bestandteilen des Carbolöls isolierten Phenole die Menge des aufgenommenen Broms bestimmt, andererseits das spezifische Bromaufnahmevermögen in einem aliquoten Teile der in Lsg. gebrachten, ihrem Gewichte nach bekannten, rein dargestellten Phenole feststellt. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 873—77 u. 897—902. 12/9. u. 19/9. Chem.-techn. Lab. an der k. k. Hochschule zu Brünn.) WOY.

A. Soldaini u. **E. Bertè**, *Allgemeine Methoden für die Analysen von ätherischen Ölen und besonders von denen der Hesperideen.* Bei der Unters. von äther. Ölen, insbesondere der sogen. *Messineser Essenzen*, empfiehlt Vf., neben der wichtigen organoleptischen Prüfung, zu bestimmen: a. die D. des Öles, b. sein Rotationsver-

mögen, c. die Prodd. der fraktionierten Dest., d. seinen Kp., e. seinen Gehalt an Aldehyden (Citral, Citronellal), f. an Ester [nach dem gewöhnlichen Verseifungsverf. (vgl. dazu SCHIMMEL & Co., Geschäftsbericht **1896**; C. **96**. II. 977)] u. schliefslich g. an festem Rückstand beim Eindampfen auf dem Wasserbade, resp. bei der Dest. bei 20 mm Druck und 135—136°.

Citronenöl. D^{15}. 0,854—0,860. Rotationsvermögen bei 20° (100 mm Rohr) +56 bis +66°. Gehalt an Citral über 6,5%. Bei der fraktionierten Dest. dürfen die ersten 10 ccm von 20 ccm der Essenz kein geringeres Rotationsvermögen zeigen, als die Essenz selbst. Kp. 171—172°. Kp_{30-40}. 85—87°. Bei Abwesenheit von Pomeranzenöl darf auf Zusatz von Br-haltigem $CHCl_3$, resp. Natriumdisulfit keine Gelbfärbung, resp. kein gelbgefärbter Nd. hervorgerufen werden.

Bergamottöl. D^{15}. 0,882—0,886. Optische Drehung bei 20° (100 mm Rohr) +8 bis +20°, meist +12 bis +18°. Gehalt an Linaloolessigester 34—42%. Kp_{30-40}. 69°. Verdampfungsrückstand 5—6%. Löst sich in der Hälfte seines Volums und mehr von 90%ig. A. klar auf. Mit dem SCHIFF'schen Reagens darf keine Färbung eintreten, oder höchstens nach längerem Stehen eine Rk. sich zeigen.

Pomeranzenöl. D^{15}. 0,847—0,853. Optische Drehung bei 20° +96 bis +98°. Kp. 173—174°. Kp_{30-40}. 79—81°. Die Rotation des Destillates ist immer um 1—3° höher als die der ursprünglichen Substanz, das Destillat darf mit dem SCHIFF'schen Reagens sich nicht färben.

Vf. beschreibt noch ausführlich die Bestimmung von Citral mittels Kaliumdisulfit (nicht Natriumdisulfit), von Linalylacetat durch Verseifung von 1—5 g Essenz mittels 10 ccm $^1/_2$-normaler alkoh. KOH und vom Verdampfungsrückstand, z. B. des Bergamottöles. (Boll. Chim. Farm. **38**. 537—44. August. [Juni.] Messina.) ROTH.

F. Blum, *Über die Jodzahl der Eiweifskörper.* Zur Bestimmung des Jodsättigungswertes von Eiweifskörpern giebt Vf. folgendes Verf. an: Der betreffende Eiweifskörper wird in einer mit Natriumbicarbonat versetzten wss. Lsg. oder Suspension bei stets alkal. Rk. bei 40—50° so lange mit Jodjodkalilsg. jodiert, bis dauernd Jod frei bleibt. Die abgekühlte, eventuell filtrierte Mischung wird mit Natronlauge im Überschusse versetzt und mit Essigs. angesäuert. Die Ausfällung des jodierten Eiweifses wird, wenn nötig, durch Zusatz von A. oder Aceton vervollkommnet. Der Nd. wird wieder in Natronlauge gel., mit Essigs. gefällt, mit W. u. A. ausgekocht, getrocknet und auf Jod analysiert. Bei dieser Methode wird die vollständige Jodierung durch die Ggw. des Natriumbicarbonats verhindert und die Jodierung schneller erreicht. Eine geringe Fehlerquelle entsteht dem Verf. durch Abspaltung eines Teiles Schwefels. Den nach dieser, der *Blum-Vaubel'schen Methode*, gefundenen Jodgehalt bezeichnet Vf. als Jodzahl. Er findet dieselbe für Serumglobulin 8,45, Serumalbumin 11,02, bezw. 9,93 u. 10,5, Muskelalbumin 10,37, Thyreotoxalbumin (nach NOTKIN-OSWALD aus dem wss. Extrakte von Hammelschilddrüsen dargestellt) 6 und 6,6, für Thyreotoxalbumin aus Schweineschilddrüsen 5,85, Ovalbumin 7,1, Hefennukleïn 6,9. — Die Kenntnis der Jodzahl dient als ein weiteres Mittel zur Charakterisierung eines Eiweifskörpers. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 288—99. 5/10. [15/7.] Frankfurt a. M.) SIEGFRIED.

G. Patein, *Bestimmung der Eiweifsstoffe im Blutserum.* Man unterscheidet im Blutserum durch Essigs. fällbares Albumin, Serin und Serumglobulin. — Macht man das alkal. Blutserum mit Essigs. nur eben sauer, so bildet sich nach 24 Stunden ein weifses Sediment, welches durch Dekantieren der darüber stehenden klaren Fl. und Auswaschen mit destilliertem W., das wenig Essigs. enthält, vom anhängenden Serin und Globulin getrennt wird. Der Nd. l. sich in konzentrierterer Essigs., Soda und Natriumphosphat und ist unl. in konz. Kochsalzlsg. Man kann daher den Nd. als Alkalialbuminat ansehen. Entsprechend dem von GAUTIER beschriebenen Alkali-

ovalbumin nennt Vf. den Eiweifskörper *Alkaliseralbumin*. Um dasselbe im Serum zu bestimmen, werden 100 ccm Serum, wie beschrieben, behandelt und der Nd. gereinigt, indem man ihn in 60 ccm essigs. W. l., 1—2 g Na_2SO_4 oder NaCl zusetzt und zum Sd. erhitzt, der Nd. wird gewogen. Vf. fand im menschlichen Blutserum 2,5 g Alkaliseralbumin pro Liter. Man kann auch indirekt verfahren, indem man den Gehalt an Gesamteiweifs und die Summe von Serin und Globulin bestimmt, u. zwar letztere in dem von Alkaliseralbumin befreiten Serum.

Das Gesamteiweifs erhält man aus 10 ccm mit 100 ccm W. verd. Serums, das eben essigsauer gemacht, mit 2 g Na_2SO_4 versetzt u. gekocht wird. Das Koagulum wäscht man mit sd. W., A. und Ä. aus, trocknet und wägt. Im Mittel fand Vf. 77,5 g Eiweifsstoffe im Liter Serum vom D. 1,028 oder 75,4 g pro Kilogramm. — Die Summe des Serins und Globulins bestimmt man in dem mit dem neunfachen Vol. W. versetzten Serum, welchem man bis zur schwach sauren Rk. Essigs. zufügt, und welches darauf 24 Stdn. in Ruhe belassen wird. Die Hauptsache dabei ist, den richtigen Grad der Ansäuerung zu treffen, denn fügt man zu wenig Essigs. zu, so ist die Ausfällung unvollständig, wogegen zu viel S. den Nd. l. Nach 24 Stdn. wird filtriert und gekocht u. das dabei erhaltene Koagulum gewogen. Im Serum fanden sich 75 g pro Liter Serin + Globulin oder 72,25 g im Kilogramm. Aus beiden Zahlen findet man den Gehalt an Alkaliseralbumin zu (75,4—72,25 g =) 2,45 g pro Kilogramm. — Um die Menge der Globuline zu ermitteln, verfährt Vf. nach Hammarsten, aber volumetrisch, indem er in einem graduierten Cylinderchen die Höhe des durch $MgSO_4$ ausgefällten Nd. abliest. Aus einem aliquoten Teile des Filtrates kann man nach dem Ansäuern mit Essigs. das Serin ausfällen und bestimmen. Im Serum vom D. 1,028 fanden sich 46,3 g Serin im Liter oder 45,03 g im Kilogramm u. Globulin 27,92 g pro Kilogramm. Zwischen den Zahlen von Hammarsten und denjenigen des Vf.'s sind die Differenzen nur gering.

Das Alkaliseralbumin l. sich in Harn auf und erfährt alsdann einige Modifikationen in seinen Eigenschaften, worauf Vf. noch später zurückkommen will. (J. Pharm. Chim. [6] 10. 244—49. 15/9.) Proskauer.

D. Crispo, *Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung der Stärke.* Die auf Inversion zu Dextrose beruhende Bestimmungsmethode der Stärke giebt Resultate, deren Genauigkeit der aufzuwendenden Mühe nicht entspricht. Die auf Polarisation der in Lsg. gebrachten Stärke beruhenden Methoden sind bisher wenig in Gebrauch, sie sind, wie die von Baudry, Lsg. der Stärke mit Salicyls., oder, wie die von Lecler, Lsg. durch Chlorzink, nur unvollkommen. Vf. benutzt die Eigenschaft der KOH, Stärke zu einer klaren, haltbaren Fl. zu lösen.

Aus dem Mittel der Verss. ergab sich für deutsche Polarisationsapp. das Normalgewicht 10,1732 g. 3,391 g Stärke werden mit W. aufgeschlämmt, in einen 200 ccm-Kolben übergespült, unter Schwenken 50 ccm 6%ige KOH zugegeben, zu $^3/_4$ aufgefüllt und 1 Stde. unter öfterem Schütteln in ein kochendes Wasserbad eingestellt. Nach dem Erkalten wird zur Marke gefüllt, bis zur genügenden Klarheit filtriert und im 200 mm-Rohr polarisiert. Die abgelesenen Grade geben, mit 6 multipliziert, % wasserfreie Stärke. In Handelsprodd. wurden nach diesem Verf. erhalten in Weizenstärke 81,3—80,7—81,9% Stärke bei 0,3% Asche, 0,2% Stickstoffsubstanz u. 17,9% W. In Maisstärke 85,45% Stärke, 0,31% Asche, 0,38% Stickstoffsubstanz, 14,42% W. Summe 100,56%. In Reisstärke 85,05% Stärke, 0,75% Asche, 0,50% Stickstoffsubstanz, 14,56% W. Summe 100,86%. Die Anwendbarkeit des Verf. auf Futtermittel bleibt noch zu studieren, doch dürften hierbei die linksdrehenden Einwirkungsprodd. der KOH auf die Stickstoffsubstanzen zu berücksichtigen sein. (Ann. Chim. anal. appl. 4. 289—90. 15/9. Anal. Staatslab. zu Anvers.) Woy.

D. Crispo, *Die Bestimmung der Stärke in Hefen.* Das vorstehend beschriebene Verf. läfst sich auf die Bestimmung der Stärke in Hefe anwenden. Man prüft zuvor, ob die mit W. aufgeschlämmte Hefe sich sofort klumpig absetzt, in welchem Falle man sie erst einige Tage stehen läfst, bis sie weich, braun u. klebrig geworden ist. 50 g Hefe werden mit W. angeschlämmt, nötigenfalls durch Seidegaze gedrückt, in ungefähr 2 l W. suspendiert, tüchtig aufgerührt, absitzen gelassen, nach 10 bis 20 Minuten die Fl. abgehebert, das Auswaschen auf gleiche Weise 4—5-mal wiederholt, bis die Fl. fast klar ist. Schliefslich spült man den Bodensatz in einen geaichten Kolben, so dafs in 100 ccm etwa 1—2 g Stärke vorhanden sind, u. setzt unter Schwenken auf je 1 g Stärke 1 g KOH in Lsg. zu, füllt den Kolben zu $^3/_4$ auf, stellt ihn 1 Stde. in ein kochendes Wasserbad, wodurch die erst dicke Fl. schnell leichtflüssig und gelb wird. Man füllt zur Marke, filtriert und polarisiert im 100- oder 200 mm-Rohr. In letzterem Falle geben die abgelesenen Grade, mit 0,10173 multipliziert, wasserfreie Stärke für je 100 ccm Fl. an. Die Stärke rechnet man auf feuchte Stärke um, bei Annahme von 18% W. Faktor 1,22, u. weiter auf Prozente der Hefe. Nach Verss. gehen von der vorhandenen Stärke durchschnittlich 11% durch das Auswaschen verloren, die noch berücksichtigt werden müssen. Von neun mitgeteilten Verss. mit bekannten Gemischen von Stärke und Hefe gaben drei beste Übereinstimmung, bei den anderen wurde einmal 0,8% zu wenig, sonst bis 0,7% zu viel gefunden. (Ann. Chim. anal. appl. **4.** 290—91. 15/9.) Woy.

T. Palmer und **M. Willenz**, *Zur Untersuchung von Leder.* Vff. suchten eine Methode, um von einem Stück Leder den wirklich gebrauchsfähigen Teil kennen zu lernen u. hiernach den Gebrauchswert des Leders beurteilen zu können. Sie glauben in der Beziehung von Volum und Gewicht einen solchen Mafsstab aufgefunden zu haben. Man schneidet gleichmäfsig von allen Teilen des Leders kreisförmige Stückchen von etwa 17 mm Durchmesser aus, wägt sie u. stellt ihr Volum durch Messen fest. 100 ccm eines guten Leders wiegen mehr als 124 g, der Gebrauchswert sinkt mit dieser Zahl, so dafs schlechte Ledersorten meist 85—87 g wiegen. Leder mit den Zahlen 110—115 sind einer Beschwerung verdächtig. Umgekehrt zeigen schlechte Ledersorten ein gröfseres Absorptionsvermögen für Feuchtigkeit. Vff. glauben auch Beziehungen zwischen dem Absorptionsvermögen und der obigen Zahl gefunden zu haben, arbeiten aber noch über diesen Punkt. (Ann. Chim. anal. appl. **4.** 297 bis 301. 15/9.) Woy.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Glas. **Sächsische Glaswerke Aktiengesellschaft, vorm. Grützner & Winter,** Deuben b. Dresden, *Giefstafel zur Erzeugung von Glastafeln oder -platten mit vertiefter oder erhabener Schrift.* Die Giefstafel dient zur Herstellung von mit vertieften oder erhabenen Schriften versehenen Glastafeln oder -platten in solcher Weise, dafs die Erzeugung der Schriften mit der Erzeugung der Tafel selbst durch Auswalzen plastischer Glasm. in einem Arbeitsgange erfolgt. Zu diesem Zwecke ist der Giefstisch derartig eingerichtet, dafs Typen mit erhabenem, bezw. vertieftem Schriftbild, sowie etwaige Randlinien, Ornamente u. dergl., ähnlich wie bei der Schriftsetzerei, aus einzelnen Elementen zusammengefügt u. auswechselbar in unterschnittene Nuten der Giefstafel eingeschoben werden können. (Ptbl. **20.** 655. DRP. 103933. 12/8. 98.)

Brenn- und Leuchtstoffe. **Frederick Hugh Smith**, The Limes Dunblane, *Umschaltvorrichtung für Acetylenentwickler mit mehreren Entwickelungskammern.* Der

App. arbeitet nach demselben Prinzip, wie der in der Patentschrift 95068 (vgl. C. **98.** I. 968) beschriebene. (Patentbl. **20.** 595. DRP. 103152. 29/8. 97.)

G. Lebrun und **F. Cornaille**, Paris, *Acetylenentwickler mit um eine horizontale Axe drehbarem Carbidbehälter.* Der App. kennzeichnet sich durch die Anordnung zweier über einander liegender Behälter, von denen der eine aus einem drehbaren Korbe oder Siebe zur Aufnahme des selbsthätig je nach Erfordernis mit Wasser besprengten Calciumcarbids besteht, während der andere Behälter zur Aufnahme des bei der Entwickelung des Gases sich bildenden Rückstandes von Kalkhydrat dient, so dafs das aufgespritzte W. immer unmittelbar auf frisches Carbid wirken kann, u. aufserdem die Entwickelung von Gas sofort aufhört, wenn der Zuflufs des Wassers unterbrochen wirkt. (Patentbl. **20.** 558. DRP. 103218. 15/10. 96.)

G. Lebrun u. **F. Cornaille**, Paris, *Vorrichtung zur Wasserzuführung bei Acetylenentwicklern.* Das W. wird dem in einer drehbaren Trommel (Pat. No. 103218, vergl. vorstehend) befindlichen Carbid mittels eines Paternosterwerkes zugeführt. (Patentbl. **20.** 558. DRP. 103219. 15/10. 96.)

Paul Hirschfeld, Berlin, *Schutzvorrichtung für den Zuführungsmechanismus bei Acetylenentwicklern.* (Patentbl. **20.** 574. DRP. 103220. 14/12. 97.)

Georg Rothgiefser, Berlin, *Druckregler an Wasserstrahlgebläsen für Prefsgasbeleuchtung.* (Patentbl. **20.** 558. DRP. 103153. 26/5. 98. — Zus.-Pat. zu 101153 vom 28/1. 97.; vgl. C. **99.** I. 1055.)

H. K. Spence, **A. Beveridge** und **S. M. Beveridge**, Kirkaldy, Schottland, *Umschaltvorrichtung für den Wasserzuflufs bei Acetylenentwicklern.* Die Gassammelglocke bethätigt beim Sinken unter einen bestimmten Punkt nach einander die Wasserventile, mittels deren die Wasserzufuhr nach einer der beiden Carbidkammern erfolgt. (Patentbl. **20.** 575. DRP. 103303. 23/5. 97.)

D. Israelowicz, Graudenz, *Acetylenentwickler m. beweglichem Gasausströmungsrohr.* (Patentbl. **20.** 575. DRP. 103304. 10/4. 98.)

Auguste Lecomte und **Isidore Loeser**, Paris, *Selbsthätiger Druckregler für Prefsgaserzeuger.* (Patenbl. **20.** 595. DRP. 103307. 24/7. 98.)

Karl Wolf sen., Zwickau i. S., *Beschickungsvorrichtung für Acetylenentwickler.* (Patentbl. **20.** 558. DRP. 103472. 8/2. 98.)

Karl Wolf sen., Zwickau i. S., *Ladekolben für Acetylenentwickler.* (Patentbl. **20.** 681. DRP. 104370. 30/9. 98. — Zus.-Pat. zu 103472. 8/2. 98., s. vorst.)

Martin Ziegler, Berlin, *Ofen zur Verkokung von Torf oder dergl. unter Gewinnung der Nebenprodukte und Ausnutzung der Abhitze.* Die von den Retorten abziehenden Heizgase werden durch zwei paarweise neben einander angeordnete Kanäle, welche abwechselnd ein- u. ausgeschaltet werden, geleitet u. dienen hierbei zur Beheizung der Destillier- oder Dampfkessel und dann zum Dörren von Torf. (Patentbl. **20.** 626. DRP. 103507. 27/6. 97.)

L. Wechselmann, Kattowitz, O.-Schl., *Verkohlungsofen.* Der Ofen besteht aus einem vertikalen Zylinder mit radialen, vom Mantel des Zylinders ausgehenden und frei in das Innere ausmündenden Rippen. Da der Zylinder an seiner Aufsenseite vollständig vom Feuer bestrichen wird, werden auch die Rippen sehr stark erhitzt u. tragen dadurch zur Beförderung des Verkohlungsprozesses ungemein bei. (Patentbl. **20.** 588. DRP. 103508. 13/8. 98.)

Paul Raoul de Faucheux d'Humy, Liverpool, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung eines gleichmäfsigen Brennstoffes aus Torf.* Dem zerkleinerten Torf werden unter Erhitzen und Umrühren gleichzeitig mit Wasserdampf, Öl, Torfdestillate, Mineralöl oder dergl. in fein zerteiltem Zustande innig beigemischt. Die Masse wird dann in Formen gefüllt oder geprefst und erkalten gelassen. (Patentbl **20.** 551. DRP. 103509. 2/11. 98.)

A. J. van Vriesland, Amsterdam, *Apparat zur Bereitung von Luftgas.* Eine aus mehreren, in mehrfachen Windungen auf eine Trommel aufgewickelten Schraubenrohren zusammengesetzte rotierende Rohrschlange schöpft mit deren einem Mundende aus einem Behälter abwechselnd Luft u. Karburierflüssigkeit u. entläfst das Gemisch am anderen Ende in einen Glasbehälter. (Patentbl. **20.** 595. DRP. 103512. 3/8. 97.)

Ludwig Meyer, Hannover-Hainholz, *Vorrichtung zum Verhindern des Zurückschlagens von Gasexplosionen zur Gaserzeugungsstelle.* (Patentbl. **20.** 633. DRP. 103513. 3/3. 98.)

Ernst Festner, Gottesberg, und **Gustav Hoffmann**, Waldenburg, *Koksofen mit in der Ofenmitte geteilten Heizkammern.* (Patentbl. **20.** 570. DRP. 103577. 6/9. 98.)

L. G. Doré & Co., Paris, *Vorrichtung zur Regelung des Zuflusses des Karburiermittels an Karburierapparaten.* (Patentbl. **20.** 576. DRP. 103584. 17/9. 98.)

Sigismond de Szepczyński, Wien, *Acetylenentwickler mit von der Gasometerglocke angetriebenen konzentrischen Carbidzuführungstrommeln.* Es sind, z. B. aus der schweizerischen Patentschrift 12964, Acetylenentwickler bekannt geworden, bei welchen die Carbidzuführung durch eine von der Sammelglocke angetriebene, in Zellen geteilte Carbidtrommel bewirkt wird. Bei diesen Entwicklern ist aber eine feinere Regelung der Carbidzufuhr nicht möglich, weil die ganze in der Trommel befindliche Carbidmenge sammt dem Behälter fortbewegt werden mufs. Dieser Übelstand wird dadurch vermieden, dafs um eine solche Carbidtrommel mehrere Ringbehälter angeordnet sind, von welchen jeder durch den ihm zunächst liegenden Behälter erst dann mitgenommen wird, wenn letzterer entleert ist. Der Antrieb der Ringbehälter kann sowohl von der inneren Trommel, als auch von dem äufsersten Ringe ausgehen. (Patentbl. **20.** 558. DRP. 103661. 3/2. 98.)

J. G. Kerr und **Chr. Fry**, Town of Niagara Falls, *Acetylenentwickler mit auswechselbaren Carbidbehältern.* (Patentbl. **20.** 634. DRP. 103689. 11/4. 97.)

Alex Dimand, Halfing b. Endorf, *Gaswaschvorrichtung für Acetylenlaternen.* Oberhalb des in einem besonderen Behälter befindlichen Waschwassers ist eine Schicht aus porösem Material (entsprechend präparierte Wolle, Filz, Watte u. dergl.) derart angeordnet, dafs das Waschwasser bei den Schwankungen der Laterne nicht zu dem Brenner verspritzen kann. (Patentbl. **20** 559. DRP. 103690. 10/4. 98.)

Aktiengesellschaft für Trebertrocknung, Kassel, *Bodenverschlufs für stehende Retorten zum Verkohlen von Holz, Torf u. dergl.* Der in das Innere der Retorte ragende glockenförmige Verschlufskörper kann mittels einer durch den Deckel hindurchgehenden Zugvorrichtung oder auch von unten durch eine Hebevorrichtung gehoben werden. (Patentbl. **20.** 626. DRP. 103724. 1/11. 98.)

Heinrich Friedrich Kollenberg, Hamburg, *Verfahren zum Befestigen von Glühkörpern am Brennerkopf.* Der zum Anliegen an den Brennerkopf bestimmte untere Teil des Glühstrumpfes wird in gelöste Stärke oder Gelatine getaucht, oder auch in Leim- oder Wasserglaslsg., und darauf getrocknet. Vor dem Aufsetzen taucht man den getränkten Teil in W. und läfst ihn am Brennerkopf antrocknen. Der Strumpf wird dadurch in Bezug auf den Transport widerstandsfähiger, und ein Aufreifsen von unten her wird verhindert. (Patentbl. **20.** 559. DRP. 103729. 22/4. 98.)

Emil Felix Hermann Claufs, Meerane i. S., *Apparat zur kontinuierlichen Erzeugung von Wassergas.* Der App. ist zur Ausführung des im Patente 103454 beschriebenen Verfahrens bestimmt. (Patentbl. **20.** 596. DRP. 103772. 15/7. 98. — Zus.-Pat. zu 103454. 19/1. 98.; vgl. Seite 600.)

Anna Triest, Charlottenburg, und **E. Vignes**, Paris, *Carbidrost für Acetylenentwickler.* In der unteren Öffnung des Carbidbehälters sind dreikantige Zähne verschiedener Länge angebracht, deren zugeschärfte obere Kanten nach dem Innern des Behälters gerichtet sind, zum Zwecke, das Ausfliefsen des sich bildenden Kalkschlammes zu erleichtern. (Patentbl. **20.** 696. DRP. 103810. 24/4. 98.)

Wilh. Heinr. Aug. Sieverts, Hamburg-Uhlenhorst, *Apparat zur Formung und Festlegung von Glühkörpern*. Der App. dient zur Ausführung des Verfahrens nach Patent 91083, wonach der untere Teil von Glühstrümpfen durch darauf gerichtete Stichflammen zum Anlegen an den Brennerkopf gebracht wird. Der App. besteht aus einer um ein senkrechtes Bunsenbrennerrohr rotierenden Scheibe, die den Glühlichtbrenner nebst Strumpf aufnimmt. Durch Benutzung des inneren Bunsenbrenners neben den äufseren Stichflammen gemäfs Patent 91083 wird ein faltiges Zusammenfallen des Glühkörperscheitels vermieden. (Patentbl. **20**. 596. DRP. 103863. 9/2. 98.)

Werther Anders Gustaf von Heidenstam, Stockholm, *Vorrichtung zur Herstellung fester Kohle in Stücken aus Holz, Holzabfällen, Torf oder dergl. durch Verkohlen unter gleichbleibendem Druck*. (Patentbl. **20**. 693. DRP. 103922. 15/3. 98.)

Sächsische Maschinenfabrik, Chemnitz, *Stampfkastenbodenantrieb für Koksofenbeschickungsmaschinen*. (Patentbl. **20**. 693. DRP. 103923. 16/12. 98.)

Ch. H. Campbell, Philadelphia, *Carbidzuführungsvorrichtung für Acetylenentwickler*. Das Carbid wird dem W. zugeführt, wenn die Sammelglocke sinkt. Da die Zufuhr von Carbid immer erst nach einer verhältnismäfsig grofsen Bewegung der Gasglocke stattfindet, so wird hier eine Förderschnecke verwendet, welche schon bei geringem Sinken der Glocke in Thätigkeit tritt u. jedesmal nur geringe Mengen Carbid in das Entwickelungsgefäfs befördert, so dafs ein heftiges Schwanken der Glocke vermieden wird, und der Sammler für eine ruhige und gleichmäfsige Gasentwickelung gleichzeitig als Regler dient. (Patentbl. **20**. 596 DRP. 103927. 22/5. 97.)

Hermann O. Marcks, Berlin, *Acetylenentwickler mit von der Sammelglocke geregelter Carbidzufuhr*. Der Acetylenentwickler des DRP. 100974 ist dadurch gekennzeichnet, dafs von dem Ende einer Stange, welche, dem Gasverbrauche entsprechend, schrittweise durch die Gasometerglocke bewegt wird, mit abgemessenen Carbidmengen gefüllte Körbe der Reihe nach ins W. hinabfallen. Diese Einrichtung ist nun in der Weise verbessert, dafs mit dem von der Sammelglocke bethätigten Schaltwerke zwei Tragstangen verbunden sind, wobei die Carbidkörbe auf den beiden Stangen versetzt zu einander hängen, so dafs abwechselnd von der einen u. von der anderen Stange ein Korb ins Wasser fällt. Diese Anordnung gestattet eine bessere Raumausnutzung, aufserdem erfolgt das schrittweise Herabfallen der Carbidkörbe bereits bei einer sehr geringen Bewegung der Stangen. (Patentbl. **20**. 576. DRP. 103928. 16/2. 98. — Zus.-Pat. zu 100974. 5/1. 98.; vgl. C. **99**. I. 910.)

Heinrich Röhrs und **Eugen Röhrs**, Charlottenburg, *Glühlichtbrenner mit im Innern des Mischrohres angeordnetem Gasselbstzünder*. Zum Schutz der Zündpille von Gasselbstzündern gegen das Zusammensintern wird diese im Inneren des Gasmischrohres angeordnet. Von ihr aus führen die üblichen Zünddrähte nach oben, die, nachdem sie weifsglühend geworden sind, die Flamme anstecken. (Patentbl. **20**. 680. DRP. 103930. 21/4. 98.)

G. A. Clausen und **W. J. N. Krüger**, Hamburg. *Karburator mit ausschaltbaren Verdunstungsflächen*. (Patentbl. **20**. 610. DRP. 103931. 10/7. 98.)

Albert Dillon de Micheroux, Namur, Belgien, *Retortenofen zur Herstellung von Koks und Leuchtgas*. (Patentbl. **20**. 694. DRP. 104229. 13/4. 98.)

Wilhelm Boehm, Berlin, *Mit Schutzhülle versehene Gasselbstzünder aus Platinmohr*. Zum Schutz gegen das Zusammenschweifsen durch Hitze, sowie gegen den Wasserdampf und den Staub der Luft werden die aus Platinmohr hergestellten Selbstzünder mit einer Hülle von Asbest u. dergl. umgeben. (Patentbl. **20**. 680. DRP. 104034. 1/1. 97.)

J. Perl & Co., Berlin, *Verfahren zur Herstellung dauernd zündender Platinpillen*. Bei der Reduktion von Platinchlorid zu Platinmohr entwickelt sich Chlor oder Salzs. die das Material des Selbstzünders angreifen. Beispielsweise entsteht bei Verwendung von Meerschaum zur Herstellung der bekannten Gasselbtzünder Chlormagnesium, das seiner hygroskopischen Eigenschaften wegen den Zünder bald unbrauchbar macht. Die Zündfähigkeit solcher Zünder kann daher dadurch erhalten

werden, wenn man die bei der Reduktion entstehenden löslichen Salze durch W. oder SS. auslaugt. (Patentbl. **20**. 576. DRP. 104035. 15/1. 98.)

Peter Landry, Merzig a. Saar., *Vorrichtung zur Reinigung der Gasausströmungsdüse bei Bunsenbrennern.* (Patentbl. **20**. 681. DRP. 104036. 25/3. 98.)

Wilhelm Boehm, Berlin, *Platinmohrselbstzünder.* Die Reduktion des Platinchlorids, mit welchem poröse Körper zur Herstellung von Gasselbstzündern getränkt worden sind, zu Platinmohr erfolgt durch Imprägnierung mit Ölen, Harzen u. dergl. u. Abbrennen. Der erhaltene Mohr ist dauerhaft u. von feinster Verteilung. (Ptbl. **20**. 634. DRP. 104107. 9/1. 97.)

Max Bohne, Berlin, *Vorrichtung zur Regelung der Carbidzufuhr an Acetylenentwicklern.* Die Gassammelglocke trägt auf ihrem oberen Teile einen Carbidvorratsbehälter. Eine Wippe dient in Verbindung mit einem an ihr angebrachten Regelungsstabe zum Einschütten des Carbides ins Wasser. (Patentbl. **20**. 681. DRP. 104180. 15/4. 98.)

Leder. **C. J. Gruthölter**, Leipzig-Gohlis, *Gerbverfahren.* Der Narben wird zuerst einer Angerbung u. starken Schwellung unterzogen, u. zwar geschieht dies mit einer konz. Gerbstofflsg. von 20° Bé., die mit einer konz. Lsg. von solchen Substanzen versetzt ist, welche ein gröſseres Lösungsvermögen für Gerbstoff zeigen, z. B. Glycerin, Zucker, Dextrin, Gummi, Salze etc. Mit dieser Gerbstoffmischung wird der Narben der Haut bestrichen. Die auf diese Weise im Narben angegerbten Häute werden schlieſslich in gewöhnlicher starker Gerbbrühe fertig gegerbt. Die Vorgerbung erfolgt zu dem Zweck, die Poren nicht zu verstopfen, wie dies beim direkten Einbringen der Häute in starke Gerbbrühen der Fall ist. (Patentbl. **20**. 697. DRP. 104546. 14/1. 98.)

Massen, künstl. **Gustav Pum**, Graz, *Verfahren zur Herstellung eines Schwammersatzmittels.* Die durch Hydrolysierung von Cellulose mittels konz. Chlorzink- oder Chloraluminiumlösung oder mittels mäſsig konz. SS. oder anderer Mittel erhaltene M. wird mit wasserfreien Alkalihaloiden gemengt, zu einer teigigen M. vermahlen oder verrieben. Die M. wird in Formen gepreſst u. durch Einführung von Drähten, Stiften oder dergl. von einem System feiner Kanäle durchzogen. Der Überschuſs des Alkalihaloids, sowie des Hydrolysierungsmittels wird durch Auswaschen mit A. und W. wieder entfernt. (Patentbl. **20**. 561. DRP. 103990. 12/10. 98.)

Maximilian Zingler, London, *Aufarbeitung von unbrauchbar gewordenem Kautschuk.* Der unbrauchbar gewordene Kautschuk wird entsprechend seiner jeweiligen Beschaffenheit in folgende Lsgg. einen oder mehrere Tage gebracht: 1. in eine h. wss. Lsg. von Brechweinstein u. Gerbs. (oder Tannaten); 2. in eine k. wss. Lsg. von Gerbs. (bezw. Tannaten) u. Calciumsulfit; 3. in eine h. wss. Lsg. von Gerbsäure (oder Tannaten), Brechweinstein und Calciumsulfit. Durch vorstehende Behandlung soll unbrauchbar gewordener Kautschuk seine ursprünglichen Eigenschaften wieder zurückerlangen. (Patentbl. **20**. 657. DRP. 104356. 18/12. 98.)

Edmond Garnier u. **Anthony Raymond**, London, *Verfahren zur Herstellung von gummiähnlichen Massen.* Gummi wird in bekannter Weise mit Füllmitteln gemischt u. der Mischung scharf getrockneter Alaun zugesetzt, der mit einer Lsg. von Gummi in Spiritus oder Traganth in Benzol oder dergl. behandelt worden ist, zum Zwecke, die Vulkanisation zu vermeiden u. den Gummi in allen Farben u. Schattierungen färben zu können. (Patentbl. **20**. 684. DRP. 104436. 19/10. 98.)

Fette und Öle. **Chemische Fabrik Dr. H. Nördlinger**, Flörsheim b. Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung eines mit Mineralölen und Wasser mischbaren Produktes aus Ricinusöl.* Das mit Mineralölen und Wasser mischbare Produkt aus Ricinusöl wird in der Weise erhalten, daſs das Ricinusöl der Dest. unterworfen wird, die jedoch nur so weit erfolgt, daſs die Bildung einer Ausscheidung vermieden wird. Der flüssige Rückstand besitzt dann die oben angegebenen Eigenschaften. (Patentbl. **20**. 680. DRP. 104499. 18/2. 98.)

Schluſs der Redaktion: den 16. Okt. 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 19. 8. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Charles Cornfield Garrard, *Über die Zersetzungsspannung fester und geschmolzener Elektrolyte.* Es wurden die Zersetzungsspannungen geschmolzener Elektrolyte bestimmt, indem die Knickpunkte in der Kurve der Stromstärke nach der Spannung aufgesucht wurden. Es zeigte sich, daſs bei den zwei- und einwertigen Salzen Jodblei, Chlorblei, Chlorkadmium, Bromkadmium und Jodkadmium zwei Zersetzungspunkte auftreten, deren oberer deutlicher war. Der obere entspricht der primären Abscheidung von Verbb. PbBr, CdCl etc., die sofort irreversibel in Metall und normales Haloid zerfallen. Nur der untere Zersetzungspunkt entspricht der reversiblen Zers. in Metall und Halogen. Nur sein Temperaturkoeffizient gestattet nach der HELMHOLTZ'schen Formel eine sehr angenähert richtige Berechnung der Bildungswärmen. Es liegt also hier derselbe Fall vor, wie nach NERNST bei der Zers. des W. Ein- und einwertige Salze, wie Jodkalium, Jodnatrium, Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber, haben nur einen Zersetzungspunkt, dessen Temperaturkoeffizient eine mit der direkten Beobachtung gut übereinstimmende Berechnung der Bildungswärme gestattet. Bei gesättigten wss. Lsgg. von $PbBr_2$, $PbCl_2$, $CdCl_2$ wurden gleichfalls zwei Zersetzungspunkte beobachtet, deren unterer sehr schwach ist und einen der HELMHOLTZ'schen Formel entsprechenden Temperaturkoeffizienten besitzt.

Bei geschmolzenem Bromblei trat eine eigentümliche Störung ein, die dadurch verursacht war, daſs die Kohlenanode durch das Brom stark angegriffen wurde, und daſs die entstehende, vielleicht gasförmige Verb. eine groſse Widerstandsvermehrung hervorruft. Man kann durch Messung des Widerstandes bei Stromdurchgang und steigendem Potential den Zersetzungspunkt an der plötzlich ansteigenden Widerstandsvermehrung erkennen. Auf ähnlicher Ursache beruhen auch abnorme Erscheinungen, die BOSE (Z. f. Elektrochemie **5**. 153; C. **98**. II. 1075) bei Bestimmung des Zersetzungspunktes von Oxalsäurelsgg. beobachtet hatte. Durch Aufnahme der Widerstandskurve konnte auch am festen Jodsilber bis herab zu 465° ein deutlicher Zersetzungspunkt beobachtet werden. Bei $ZnCl_2$ und $ZnBr_2$ wurde nur der obere irreversible Zersetzungspunkt gemessen. Geschmolzenes Kupferchlorür läſst sich nicht polarisieren. Der Strom flieſst nach dem OHM'schen Gesetz durch die Zelle. (Z. f. Elektrochemie **6**. 214—16. 28/4. Göttingen. Lab. von NERNST.) BODLÄNDER.

Heinrich Wohlwill, *Bemerkungen zu dem Vortrage des Herrn Prof. Foerster: „Zur Kenntnis der Vorgänge bei der Elektrolyse der Alkalichloridlösungen"* (vgl. Z. f. Elektrochemie **6**. 11; C. **99**. II. 353). Der Vf. hatte (Z. f. Elektrochemie **5**. 52; C. **98**. II. 610) die Annahme aufgestellt, daſs die Chloratbildung an der Anode durch die gleichzeitige Entladung von Hydroxylionen und Hypochloritionen hervorgerufen werde:

$$2Cl\bar{O} + \bar{O}\bar{H} + 2\oplus = ClO_3H + \bar{Cl}.$$

Demgegenüber vertritt FÖRSTER die Anschauung, daſs die Chloratbildung auf einer Selbstoxydation des Hypochlorits beruht. Diese Anschauung entspricht ebenso wie die des Vf.'s der Grundbedingung, daſs sie mit der bei abnehmender $\bar{O}\bar{H}$-Entladung beobachteten Zunahme der Chloratbildung prinzipiell nicht in Widerspruch

steht. Eine Berechnung von Verss. FÖRSTER's ergiebt, daſs sich die Stromwirkung wahrscheinlich etwa zu gleichen Teilen zwischen beide Rkk. verteilt. Da die Entladungsspannung der ClO-Ionen nicht sehr weit von der der Cl-Ionen liegt, u. diese in neutraler oder schwach saurer Lsg. etwa denselben Entladungspunkt besitzen, wie die OH-Ionen, kann man die Annahme nicht zurückweisen, daſs neben den ClO-Ionen, wie es die Gleichung des Vf.'s verlangt, auch OH-Ionen entladen werden. In alkal. Lsg. liegen die Bedingungen noch günstiger für die vom Vf. angenommene Rk. (Z. f. Elektrochemie 6. 227—30. 5/10.) BODLÄNDER.

I. I. Kanonnikow, *Über die wahre Dichte chemischer Verbindungen und ihre Beziehung zu deren Zusammensetzung und Bau.* — Einleitung. Nach der CLAUSIUS-MOSOTTI'schen Theorie der Dielektrika ist, wenn man die Dielektrizitätskonstante (nach der elektromagnetischen Lichttheorie) durch das Quadrat des Brechungskoeffizienten, n^2, ersetzt, der Teil des Gesamtvolums, welcher thatsächlich von den Molekülen eingenommen wird, $v = \frac{n^2-1}{n^2+2}$. Hieraus berechnet sich die wahre Dichte, D, einer Substanz zu $D = \frac{d}{v} = \frac{n^2+2}{n^2-1}d$, wenn d die übliche D. bezeichnet. Andererseits ist (Vf., Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 965; C. **99**. I. 581) die wahre Dichte einer Substanz im gasförmigen und flüssigen Zustande dieselbe. Für den festen Zustand tritt eine, übrigens oft zu vernachlässigende, Abweichung ein, da die Grundannahme, die Kugelform der Moleküle, hier am wenigsten wegen B. von Molekularaggregaten erfüllt wird. Bei Lösungen, wo diese Aggregate verschwinden, ist die praktische Annäherung wiederum eine groſse. Aus experimentell von verschiedenen Forschern gefundenen Zahlen für n und d derselben Substanz im gasförmigen und flüssigen Zustande errechnet Vf. Werte von D, welche meist nicht über 0,3% von einander abweichen. Gröſsere Abweichungen werden durch die schwere Bestimmbarkeit von n für Dämpfe von hochsd. Fll. und die Unreinheit der letzteren erklärt.

Die Änderung von D mit der Temperatur wird durch die Formel:

$$D_\lambda^t = D_\lambda^0(1 \pm Kt),$$

wo D_λ^t die wahre Dichte bei t^0 für die Wellenlänge λ, D_λ^0 dieselbe Gröſse bei 0°, K den Änderungskoeffizienten von D_λ^0 für 1° bedeuten, ausgedrückt. Die gröſste Abweichung zwischen experimentell gefundenen Daten und der aus dieser Formel errechneten Gröſse ist 0,05%. K ist von λ unabhängig; es ist daher D berechenbar, wenn zwei Beobachtungen für beliebige Temperatur zur Verfügung stehen. Für W. ist K positiv, für alle anderen vom Vf. untersuchten Substanzen negativ. Vf. eliminiert ferner den Einfluſs der Wellenlänge durch die CAUCHY'sche Dispersionsformel. Es wird $D_\lambda^t = D_o^t + \frac{B}{\lambda^2}$. Zur Bestimmung von D_o^t u. B sind also zwei Bestimmungen von D_λ^t für zwei Lichtarten von möglichst verschiedener Wellenlänge erforderlich. Hierbei erweist es sich, daſs $D_{\lambda_1}^t - D_{\lambda_2}^t$ eine konstante, von t unabhängige Gröſse ist. Es ist daher z. B. $D_{Li}^t - D_{Tl}^t = \left(\frac{\lambda_{Tl}^2 - \lambda_{Li}^2}{\lambda_{Tl}^2 \cdot \lambda_{Li}^2}\right)B = -0{,}012\,706\,B$, $D_\alpha^t - D_\gamma^t = -0{,}028\,985\,B$.

Auch B, die Dispersion der Substanz, ist von der Temperatur unabhängig. Der endgültige Ausdruck für die wahre Dichte ist also:

$$D_\lambda^t = \left(D_o^o - \frac{B}{\lambda^2}\right)(1 \pm Kt),$$

zu dessen Bestimmung zwei Werte von D für zwei verschiedene Lichtwellen bei gegebener Temperatur, um D_0^t und B zu berechnen, und zwei Werte von D für dieselbe Lichtart bei verschiedener Temperatur zur Bestimmung von K, falls D^0 nicht bekannt ist, nötig sind. Für den letzteren Fall ist $K = \frac{D^t - D^{t_1}}{D^{t_1} \cdot t - D^t \cdot t_1}$.

Vf. vergleicht errechnete Werte von D_λ^t mit den experimentell gefundenen (meist den LANDOLT'schen Tabellen entnommen) bei einer Anzahl von Substanzen von sehr verschiedener Dispersion und Dichte. Die maximale Abweichung beträgt 0,26%. Diese Abweichung wird noch geringer, wenn man die D aus der D der Anfangsglieder von homologen Reihen u. der D des Wasserstoffs berechnet (s. weiter unten). Für die Zwecke nachfolgender Unterss. werden jedoch als einfacher und genügend Werte von D_{Na}^t, resp. MD_{Na}^t, der wahren Molekulardichte, für $t = 20° \pm 10°$ benutzt.

Teil I. Organische Verbindungen. Vf. weist an einer grofsen Zahl von $MD_{Na}^{20° \pm 10°}$ nach, dafs in homologen Reihen für den Zuwachs von CH_2 eine ziemlich konstante, für jede Reihe jedoch verschiedene Zunahme der MD stattfindet. Polymere Verbb. geben gröfsere MD, als sie aus dem Grad der Polymerisation berechnet werden. Metamere Körper geben gleiche Zahlen, isomere ganz verschiedene Werte. Die MD ist jedenfalls keine additive Eigenschaft der Verbb. Legt man der MD von C den für Diamant gefundenen Wert 67,00 zu Grunde (nach Analogieschlüssen dürfte die Differenz für den flüssigen oder gasförmigen Zustand etwa 1% betragen), so beträgt z. B. die berechnete molekulare Dichte, im folgenden mit (MD) bezeichnet, für Methan 70,86, die gefundene 43,56.

Kapitel 1. Kohlenwasserstoffe. Vf. errechnet die MD der KW-stoffe nach folgender empirisch gefundenen Formel:

$$(MD) = 39{,}7\,n + (2\,n \pm m)\,H - 4H + a \cdot 9H - b \cdot 6H - b' \cdot 26H - c \cdot 4H,$$

wo n die Anzahl der C-Atome, $2n \pm m$ die der H-Atome, a die Anzahl der Ringschliefsungen, b die Zahl der Äthylenbindungen, b' die der Naphtalinoäthylenbindungen u. c die Anzahl der Acetylenbindungen bedeuten. H ist gleich 0,967. An über 105 experimentell gefundenen MD wird die Übereinstimmung — meist unterhalb 1% — mit der (MD) gezeigt.

Der Weg, den Vf. zur Auffindung der Formel eingeschlagen hat, ist folgender: Wird für die MD von C = 67,0 gesetzt, so ergiebt sich für Methan eine Differenz von 27,3. — 67,0—27,3 = 39,7 wird nun für die Reihe C_nH_{2n+2} benutzt. H als Mittelwert = 0,967 angenommen, ergiebt sich gegenüber der $(MD) = 39{,}7\,n + (2\,n + 2)H$ eine Durchschnittsdifferenz für die weiteren Glieder der Reihe von +3,80, welche Vf. durch den naheliegenden Wert 4H = 3,87 ersetzt. Diese korrigierte Formel ergiebt in ihrer successiven Anwendung auf KW-stoffe mit Äthylenbindung, Ringschliefsung etc. die eingangs zitierte allgemeine Form.

Vf. benutzt nun obige Formel zu Konstitutionsbestimmungen. Liegt die Summenformel eines KW-stoffes vor, so berechnet man die drei ersten Glieder der Gleichung. Die Differenz dieser Gröfse mit der experimentell gefundenen giebt den Wert der Restglieder. Aus untenstehender Tabelle lassen sich alsdann leicht die Bindungen finden, falls keine Acetylenbindung vorhanden ist. Der Rest besteht aus je einer Zahl F = —5,8 für jede Äthylen-, P = +8,7 für jede Ring-, N = —25,14 für jede Naphtalinoäthylenbindung.

C_nH_{2n}

1. $P = +8{,}7$.
2. $F = -5{,}8$.

C_nH_{2n-2}

1. $2P = +17{,}4$.
2. $P + F = +2{,}9$.
3. $2F = -11{,}6$.

C_nH_{2n-4}

1. $3P = +26{,}1$.
2. $2P + F = +11{,}6$.
3. $P + 2F = -2{,}9$.
4. $3F = -17{,}4$.

C_nH_{2n-6}

1. $4P = +34{,}8$.
2. $3P + F = +20{,}3$.
3. $2P + 2F = +5{,}8$.
4. $P + 3F = -8{,}7$.
5. $4F = -23{,}2$.

C_nH_{2n-8}

1. $5P = +43{,}5$.
2. $4P + F = +29{,}0$.
3. $3P + 2F = +14{,}5$.
4. $2P + 3F = \pm 0$.
5. $P + 4F = -14{,}5$.
6. $5F = -29{,}0$.

C_nH_{2n-10}

1. $6P = +52{,}2$.
2. $5P + F = +37{,}7$.
3. $4P + 2F = +23{,}2$.
4. $3P + 3F = +8{,}7$.
5. $2P + 4F = -5{,}8$.
6. $P + 5F = -20{,}3$.

6a. $2P + 3F + N = -25{,}15$.

7. $6F = -34{,}8$.

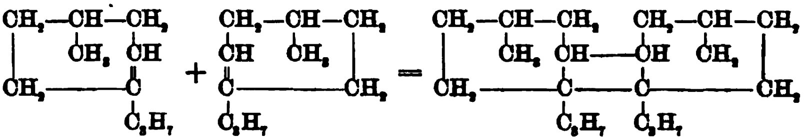
C_nH_{2n-12}

1. $7P = +60{,}9$.
2. $6 + F = +46{,}4$.
3. $5 + 2F = +31{,}0$.
4. $4 + 3F = +17{,}4$.
5. $3 + 4F = +2{,}9$.
6. $2 + 5F = -11{,}6$.
7. $P + 6F = -26{,}1$.

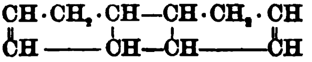
7a. $2P + 4F + N = -30{,}94$.

8. $7F = -40{,}6$.

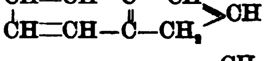
Die *Verbindung* $C_{20}H_{36}$ von Tołłoczko (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 39; C. **98**. I. 105), welche bisher allen Erklärungsverss. widerstand, hat $n_D^{22} = 1{,}4841$ bei $d^4 = 0{,}8801$. Die *MD* ist also $= 848{,}64$. (*MD*) $= 824{,}94 \pm x$. x ist $= +23{,}70$; dieses entspricht in der Reihe C_nH_{2n-4} drei Ringbindungen ($3P = +26{,}1$). Die Entstehung aus Menthomenthen ergiebt demnach folgende Konstitution, der auch die chemischen Eigenschaften des Körpers entsprechen:

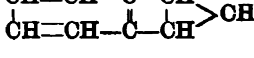


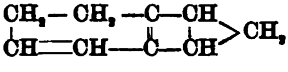
Dieser Fall „wahrer“ Polymerie läſst aus der *MD* des Diamylens schlieſsen, daſs dieses durch einen analog der vorigen Verb. entstandenen Körper verunreinigt ist, wofür auch seine unvollständige Bromierungsfähigkeit spricht (nach Mitteilung von F. Flawizki). — Analog diesen Fällen muſs *Dicyklopentadiën*, $C_{10}H_{12}$, von Krämer und Spilker (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 557; C. **96**. I. 845) die Struktur



haben, da *MD* und (*MD*) auf 0,7% übereinstimmen. — *Cadinen* und *Caryophyllen* müssen im Gegensatz zu Wallach (Liebig's Ann. **271**. 288; **279**. 394; C. **92**. II. 782; **94**. II. 474) drei Ringe u. eine Doppelbindung haben.

I. 

II. 

III. 

Beim Styrol versagt die Berechnung, während sie für Phenylbutylen wiederum stimmt. Von Brühl und Nasini sind Beobachtungen nur an natürlichem Styrol gemacht worden; es kann daher Unreinheit vorliegen. — *Natürliches* u. *synthetisches Inden* entsprechen nach Daten von Perkin (J. Chem. Soc. London **65**. 230; C. **94**. I. 552) den Formeln I., resp. II. — *Hydrinden* hat, da der auf die Differenz besser

stimmende Fall der Aufspaltung der Naphtalinoäthylenbindung höchst unwahrscheinlich ist, die Struktur III. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 573—640. 1/10. [22/7.].)

DAUGE.

H. Le Chatelier, *Über die festen Umwandlungspunkte.* Daſs die Umwandlungspunkte unveränderlich seien, ist nicht als ausnahmsloses Naturgesetz zu betrachten. Als Ausnahmen führt der Vf. an die Entwässerung der Zeolithe, die Dissociation des Palladiumwasserstoffs, die magnetische Umwandlung des Nickels, das Schmelzen der Verb. $SbCu_2$, das Schmelzen der Gläser. Wenn die Umwandlungsprodd. sehr kleine Volume haben, treten, wie GIBBS gezeigt hat, Abweichungen von der Phasenregel auf. Sind die Oberflächenspannungen der Stoffe von solcher Gröſse, daſs dadurch eine Tendenz zur Vereinigung der kleinen Partikeln oder Tropfen herbeigeführt wird, so ist der Umwandlungspunkt fest. Wenn aber die Oberflächenspannung eine der Lösung ähnliche Verteilung der an dem Prozeſs beteiligten Stoffe ineinander herbeizuführen strebt, ist der Umwandlungspunkt variabel. In manchen Fällen tritt scheinbar ein fester Umwandlungspunkt ein, weil die Langsamkeit der Diffusion in festen Stoffen die Herstellung einer festen Lösung erschwert, die vermöge der Tendenz zur Vergröſserung der Oberflächen an sich eintreten könnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 497—99. [25/9.*].)

BODLÄNDER.

Organische Chemie.

C. A. Lobry de Bruyn und **Alphons Steger**, *Einfluſs des Wassers auf die Bildungsgeschwindigkeit der gewöhnlichen Äther.* CONRAD, HECHT und BRÜCKNER haben die vier Rkk. zwischen $NaOC_2H_5$, $NaOCH_3$ und C_2H_5J, CH_3J für die reinen AA. (Z. physik. Chem. **7**. 274. 283; C. **91**. I. 910) studiert. Vff. haben in Fortsetzung früherer Verss. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 41; C. **99**. I. 1028) durch W. verdd. AA. verwandt, soweit als die Löslichkeit des C_2H_5J, resp. CH_3J in verd. A. es zulieſs. Die Verss. wurden in der früher beschriebenen Weise ausgeführt, die Titrierung geschah mittels H_2SO_4 und Phenolphtaleïn, die gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (Temperatur = 25°):

	I. $NaOC_2H_5$ + CH_3J	II. $NaOCH_3$ + CH_3J	III. $NaOC_2H_5$ + C_2H_5J	IV. $NaOCH_3$ + C_2H_5J
100% A.	0,189	0,032	0,0168	0,00525
90%	155	38	15	68
80	12	415	12	79
70	087	435	105	96
60	066	41	086	96
50	046	39	070	98
40	034	29	060	98
30	023	21	052	
20	011	14		
10	0062	082		
W.	0040	040		

Die Koeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit bleiben danach auch weiter konstant, nicht nur bis zu einem 50%ig. A., wie für das o-Dinitrobenzol von den Vff. früher (l. c.) gezeigt worden, sondern, besonders für CH_3OH, auch bei weiterer Verdünnung selbst bis zum reinen W. Rkk. I. und III. in C_2H_5OH werden durch Zusatz von W. verlangsamt, Rkk. II. und IV. in CH_3OH zunächst beschleunigt. — Vff. teilen noch einen Versuch — 5 g Na in 500 ccm 50%ig. A. verwandelten sich

bei achttägigem Stehen mit 32 g C_2H_5J (1 Mol.) vollständig in Ä. — mit, der ihre früher ausgesprochene Ansicht bestätigt, dafs in einem Gemenge von A. und W., selbst bei gleichen Gewichtsteilen, das Na hauptsächlich an den A. gebunden ist. — Zum Schlufs machen Vff. noch einige Bemerkungen über die Beziehungen der Umwandlungsgeschwindigkeiten zum elektrolytischen Dissociationsgrade der reagierenden Substanzen; offenbar sind dabei noch andere bisher unbekannte Umstände zu berücksichtigen, und nehmen Vff., entgegen ihrer früheren Ansicht, eine geringe Dissociation von CH_3J, resp. C_2H_5J in A. an. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 311—25. 7/10. [Juni.] Organ.-chem. Univ.-Lab. Amsterdam.) Roth.

Hans Meyer, *Über die Einwirkung von Ammoniak auf Laktone.* Das Verhalten der Laktone gegen NH_3 ist ein anscheinend regelloses, indem einmal bei einem bestimmten Lakton die Rk. eintritt, während sie ein anderes Mal bei einem nahen Derivat des betreffenden Laktons ausbleibt. Vf. hat die einschlägige Litteratur kritisch durchgesucht u. gefunden, dafs bei der Einw. von NH_3 in wss. oder alkoh. Lsg. entweder 1. keine Einw. stattfindet, oder 2. es entsteht ein Oxysäureamid, oder 3. das primär gebildete Oxysäureamid geht leicht in ein Imid (Laktam) über. In übersichtlicher Weise stellt Vf. die bekanntesten Laktone nach Ringsystemen geordnet zusammen und teilt bei jedem einzelnen Lakton die in der betreffenden Litteratur befindlichen Angaben über das Verhalten gegen NH_3 mit.

Aus den bei 51 Laktonen gemachten Beobachtungen zieht Vf. folgende Schlufsfolgerungen: Die Zahl der ringbildenden C-Atome ist für die Frage der Imidbildung belanglos, da die Laktambildung bei β-, γ- und δ-Laktonen aller Ringsysteme vorkommt. Das Verhalten des Laktons gegen NH_3 hängt nur ab vom Charakter des die OH-Gruppe der entsprechenden Oxys. tragenden C-Atoms. Die Imidbildung tritt ein: 1. wenn das Hydroxyl tertiär ist:

$$—C—\underset{\displaystyle OH}{C}\!<\!\begin{matrix}C\\C\end{matrix},\quad C—C\!<\!\begin{matrix}C\\OH\end{matrix}\quad \text{oder}\quad C:C\!<\!\begin{matrix}C\\OH\end{matrix}.$$

2. Wenn die OH-Gruppe sekundär und das C-Atom doppelt gebunden ist: $C:C\!<\!\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$.

Bei der Einw. von NH_3 auf Laktone entsteht dagegen ein mehr oder weniger labiles Säureamid: 1. wenn die OH-Gruppe ein primärer Alkoholrest ist: $—CH_2\cdot OH$, 2. wenn die OH-Gruppe sekundär ist: $C—C\!<\!\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$, und 3. wenn sie Phenolcharakter besitzt. Ist in o-Stellung zum Phenolhydroxyl eine Nitrogruppe, so kann eine Rk. erzwungen werden. — Über das Verhalten der Alkohole gegen NH_3 wird Vf. später berichten. (Monatshefte f. Chemie **20**. 717—33. 9/10. [13/7.*] Prag. Univ.-Lab.) Hesse.

C. A. Lobry de Bruyn, *Über die Demonstration der relativen Stärke der Säuren.* Um die relative Stärke der verschiedenen SS., besonders der organischen, zu demonstrieren, bedient sich Vf. des Congopapiers, das er sich mittels einer Lsg. von 1 g Congorot $(SO_3H)H_2NC_{10}H_5N:NC_6H_4—C_6H_4N:N—C_{10}H_5NH_2(SO_3H)$ in 10000 Vol. gewöhnlichen A. bereitet. Je nach der Stärke der SS., die Vf. in n., $^1/_2$ n. oder $^1/_{10}$ n. Lsgg. verwendet, färbt sich das Congopapier blau, grünlichblau oder nur tiefviolett. Vf. hat auf diese Weise miteinander verglichen: a) die Phosphors. mit Salzs.; b) Ameisens. mit Essigs.; c) Glykols., bezw. Milchs. mit Essigs., bezw. Propions.; d) Dibrombernsteins. mit Bernsteins.; e) Maleïns. und Bernsteins. Ferner läfst sich auf diese Weise demonstrieren die zunehmende Stärke von Säurenreihen, wie z. B. von Essigs., Monochlor-, Dichlor- und Trichloressigs., oder von Bernsteins., Malons. und Oxals., sowie von Bernsteins., Äpfels. und Weins. Auch kann man

unter Umständen durch Vergleich mit den relativen Stärken bekannter SS. auf diese Weise auch die relative Stärke einer unbekannten S. ermitteln. So ergab sich für die *Vinylglykols.* (s. folg. Ref.) ihre relative Stärke als zwischen Ameisens. (K = 0,021) und Weins. (K = 0,097) liegend; aus der elektrolytischen Leitfähigkeit berechnete VAN DER SLEEN für diese S. K zu 0,045. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 299—301. 7/10. [Juni.] Organ.-chem. Univ.-Lab. Amsterdam.) ROTH.

G. van der Sleen, *Über die Vinylglykolsäure (α-Oxybutensäure) und ihre Umwandlungen.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. bereitete die *Vinylglykolsäure*, CH_2:CH·CHOH·COOH, in Form ihres Nitrils, CH_2:CH·CHOH·CN, in der von LOBRY DE BRUYN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **4**. 221) beschriebenen Weise aus Akroleïn, das für diesen Zweck am schnellsten aus dem Glycerin mittels Kaliumbisulfat (vergl. auch WOHL und NEUBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1352; C. **99**. I. 1272) dargestellt wird. Neu gewonnen wurden neben dem Nitril der Vinylglykols. ihr Amid, ihr Äthyläther, Bromderivate derselben; besonders eingehend studiert wurde nach dem Vorgang von FITTIG u. SCHÜLERN (LIEBIG's Ann. **299**. 1; C. **98**. I. 453), das Verhalten der Vinylglykols. gegen SS. und Alkalien, worüber demnächst berichtet werden soll. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 302—304. 7/10. [Juni.] Organ.-chem. Univ.-Lab. Amsterdam.) ROTH.

W. Alberda van Ekenstein und **C. A. Lobry de Bruyn**, *Die Benzalverbindungen einiger Oxysäuren.* Bei der Darst. des *l-Idits* aus der l-Xylose durch Umwandlung in ein Gemenge der l-Gulons. und l-Idons. fanden Vff., dafs sich diese SS. leicht mittels Benzaldehyd voneinander trennen lassen, indem nur die l-Idons. ein fast unl. Dibenzalderivat liefert. Von den anderen untersuchten Oxyss. — im ganzen 36 an der Zahl — zeigten nur noch drei — die l-Xylon-, die d-Zucker- u. die α-Glucoheptons. — ein analoges Verhalten. — Die Darst. der betreffenden Dibenzalverb., z. B. der l-Xylons., geschieht am einfachsten in folgender Weise: Zu einer Lsg. von 10 g Xylose in 50 ccm W. fügt man 20 g Brom; nach 24-stündigem Stehen vertreibt man auf dem Wasserbade die gebildete HBr, entfärbt mittels Tierkohle, neutralisiert mit Soda u. schüttelt das so gebildete Natriumsalz (meist zweckmäfsiger als die freie S. selbst) mit 10 g Benzaldehyd u. 20 g gesättigter HCl. Die sich alsbald abscheidende Benzalverb. wird noch aus CH_3OH umkrystallisiert; durch Kochen mit verd. H_2SO_4 wird sie bereits zers. und läfst sich mittels Phenylhydrazin leicht die in Rk. getretene Benzaldehydmenge quantitativ als Benzalphenylhydrazon bestimmen. (Auch die Benzalverbb. der Hexite, wie z. B. Dibenzaldulcit, lassen sich durch Kochen mit verd. H_2SO_4, A. und Phenylhydrazin leicht analysieren.) Mono- und Dibenzalverbb. der Oxyss., deren Eigenschaften in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind, zeigen noch saure Eigenschaften, d. h. sie liefern Salze:

Name:	F.	$[\alpha]_D$. 0,4% in CH_3OH	Gelöst in 10 ccm bei 16—18°		
			Wasser	Äthylalkohol	Methylalkohol
Dibenzal-l-idonsäure	215°	— 5°	25 mg	30 mg	35 mg
Dibenzal-l-xylonsäure	199°	—22°	12 „	54 „	48 „
Monobenzal-d-zuckersäure . .	215°	+84°	50 „	45 „	70 „
Monobenzal-α-glucoheptonsäure	210°	—59°	65 „	60 „	175 „

(Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 305—8. 7/10. [Juni.] Amsterdam.) ROTH.

C. A. Lobry de Bruyn und **W. Alberda van Ekenstein**, *Bereitung der Formose mittels amorphem Bleihydroxyd.* Vff. haben die Methode von LOEW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 270 und **22**. 470) zur Darst. von Formose aus Formaldehyd

in der Weise modifiziert, dafs sie statt des Bleioxyds, resp. der basischen Bleisalze reines amorphes Bleihydroxyd verwenden. Sie verfahren dabei folgendermafsen:

500 ccm von 40%ig. Formalin werden, in 5 l W. verd., mit 20 g Bleihydroxyd etwa eine Stunde im sd. Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdampfen hinterbleibt ein sirupöser Rückstand, der von den Bleisalzen in der Weise befreit wird, dafs man seine Lsg. in $CH_3OH + C_2H_5OH$ durch Ä. fällt. Man filtriert, befreit vom Ä. und dampft den Rückstand bis zur sirupösen Konsistenz ein (Ausbeute an Zucker über 70% des angewandten Formaldehyds). — Das amorphe Bleihydroxyd bereitet man in der Weise, dafs man eine Lsg. von basischem Bleiacetat, wie sie bei der Analyse der Zucker verwandt wird, mittels KOH fällt, darauf filtriert und wäscht, bis das Hydrat kein Alkali mehr enthält, und es dann im Exsikkator trocknen läfst. Durch NH_3 gefälltes Bleihydroxyd, sowie amorphe Hydroxyde von Zn, Cu oder Cd, oder auch Soda, Pottasche lieferten unter obigen Bedingungen keine Spur von Formose aus Formaldehyd. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 309—10. 7/10. [Juni.] Amsterdam.)

Roth.

H. Pottevin, *Über das Maltodextrin*. Vf. hat in seiner letzten Veröffentlichung (S. 644) die Behauptung aufgestellt, dafs die Stärke unter der Einw. der Amylase als einzige Prodd. nichtreduzierende Dextrine und Maltose liefert, wogegen eine Anzahl von Forschern die B. intermediärer Körper annimmt, deren Drehungs- und Reduktionsvermögen immer Gemischen von Maltose und Dextrin in gewissen Verhältnissen entsprechen. Diese Körper sollen sich unter gewissen Umständen anders verhalten, als die künstlich gewonnenen Mischungen dieser zwei Substanzen. Will man diese Ansichten prüfen, so mufs man die Verbb., welche als hydrolytische Prodd. beschrieben worden sind, einzeln hinsichtlich ihrer Eigenschaft studieren. Vf. stellt dieses Studium in vorliegender Abhandlung an und beginnt mit dem Maltodextrin, indem er die Arbeiten von Herzfeld, Brown und Morris hierfür zu Grunde legt. Vf. zeigt durch Verss., die den Zweck haben, die Angaben von Brown u. Morris nachzuprüfen, dafs das aus dem Maltodextrin der Genannten herrührende Dextrin und dasjenige des künstlichen Gemenges, welches denselben zum Vergleich gedient hatte, mit Diastase unter den nämlichen Verhältnissen behandelt, nicht die gleichen Mengen Zucker liefert. Es handelt sich also hier nicht um identische und nicht vergleichbare Körper. Das Maltodextrin von Brown und Morris ist ein Gemenge von Dextrin und Maltose in bestimmten Verhältnissen. Diese Folgerung zieht Vf. ferner aus seinen Gärverss. Man kann nicht schliefsen, dafs die vom Maltodextrin herstammende Maltose nicht vergärbar sei.

Einen anderen Grund für ihre Hypothese erblicken Brown und Morris darin, dafs man das Maltodextrin nicht in Maltose und Dextrin durch eine Behandlung mit A. spalten kann, u. dafs man es aus seinen Lsgg. wie eine homogene Substanz zurückerhält. Diese Behauptung steht in Widerspruch mit Lintner und Düll und auch mit den Unterss. des Vf.'s. Für die Ansicht des letzteren sprechen schliefslich die Vorgänge bei der Dialyse des Maltodextrins. (Ann. Inst. Pasteur **13**. 728—34.)

Proskauer.

S. Hoogewerff und **W. A. van Dorp**, *Einwirkung von Methylalkohol auf die Imide zweibasischer Säuren*. Die Umwandlung gewisser Imide zweibasischer SS. in die entsprechenden Amidester (vergl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**. 197; C. **98**. II. 195) gelingt in manchen Fällen weit glatter durch CH_3OH allein, als mit methylalkoh. HCl. Manchmal jedoch spalten sich die entstandenen Amidester wieder in Imide und CH_3OH, so dafs die Rk.:

$$\text{Imid und } CH_3OH \rightleftarrows \text{Ester der Amidosäuren}$$

eine umkehrbare zu sein scheint. Weit glatter als bei den Imiden verläuft diese

Rk. bei den Isoimiden (s. VAN DER MEULEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 323; C. **97**. I. 1048), schlechter mit Äthyl- und Propylalkohol als mit Methylalkohol.

Experimenteller Teil. *Methylester der Succinamidsäure*, $(CONH_2)CH_2 \cdot CH_2(COOCH_3)$. B. Durch dreistündiges Erhitzen von Succinimid mit der achtfachen Menge CH_3OH im Einschmelzrohr auf 170°. Perlmutterartige Täfelchen, F. 89—91°, ll. in W., A., Aceton, wl. in Ä. und PAe. Warmes NaOH zers. unter Entw. von NH_3. Vf. bereitete diesen Ester auch noch durch Erhitzen von Silbersuccinamat mit CH_3J und etwas Aceton auf dem Wasserbade; das Silbersuccinamat gewinnt man leicht durch Versetzen einer Lsg. von Bernsteinsäureanhydrid in überschüssigem $NH_3 + H_2O$ mit $AgNO_3$, nachdem man das überschüssige NH_3 vertrieben hat, und läßt sich das so erhaltene Silbersuccinamat sehr bequem durch Zers. mit H_2S auch zur Darst. der Succinamids. benutzen. — *Methylester der Succinphenylamidsäure*, $(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)CH_2 \cdot CH_2(COOCH_3)$. Dieser Ester wird nur schwer mittels CH_3OH gewonnen, weit besser nach den früheren Angaben (l. c.) mittels methylalkoh. HCl. — *Methylester der Succin-p-nitrobenzylamidsäure*, $[CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2)]CH_2 \cdot CH_2(COOCH_3)$. B. Aus dem nach dem Verf. von BECK (J. pr. Ch. [2] **47**. 399; C. **93**. I. 829) bereiteten *Succin-p-nitrobenzylimid*, $C_{11}H_{10}N_2O_4$, farblose Tafeln, F. 150 bis 152°, durch mehrstündiges Erhitzen mit absolutem CH_3OH im Einschmelzrohr auf 170°. Farblose Nadeln, F. 116—118$^1/_2$°. Beim erneuten Erhitzen dieses Esters mit seiner siebenfachen Menge absolutem CH_3OH zers. er sich zum großen Teil in CH_3OH und das Imid, F. 150—152°. — *Methylester der Maleïnphenylamidsäure*, $(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)CH : CH(COOCH_3)$, F. 76—78$^1/_2$°, bildet sich aus dem Maleïnanil durch Erhitzen mit CH_3OH allein, oder besser mit methylalkohol. HCl (l. c.). — *Methylester der Phtalamidsäure*, $C_6H_4(CONH_2)(COOCH_3)$, ließ sich nicht durch Einw. von CH_3OH auf Phtalimid erhalten, wohl aber nach Verss. von J. B. Nachenius durch Behandlung von Silberphtalamat mit einer Lsg. von CH_3J in Aceton. Der Ester, F. 98—102°, zers. sich bei etwa 140° in CH_3OH und Phtalimid. — *Methylester der Phtalphenylamidsäure*, $C_6H_4(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)(COOCH_3)$, schon von VAN DER MEULEN (l. c.) beschrieben, läßt sich auch mittels CH_3OH aus Phtalphenylamid, wenn auch in geringer Ausbeute, gewinnen. Nadeln, F. 110—115°. — *Methylester der o-Sulfamidobenzoësäure*, $C_6H_4(SO_2NH_2)(COOCH_3)$. B. Aus Saccharin durch mehrstündiges Erhitzen mit der fünffachen Menge CH_3OH auf 170°. Aus verd. A. Krystalle, F 125—129°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 358—62. 7/10. [August.] Delft-Amsterdam.) ROTH.

Guido Goldschmiedt u. Gustav Knöpfer, *Kondensation von Dibenzylketon mit Benzaldehyd*. Das früher (Monatshefte f. Chemie **19**. 406; C. **98**. II. 978) beschriebene *Chlorbenzyldibenzylketon*, $C_{22}H_{19}ClO$, geht beim Erwärmen mit A. und konz. KOH leicht in Lsg. Man erwärmt, bis die anfangs gelbe Farbe nicht allzu stark rot wird. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des beim Eingießen der alkal. Lsg. in W. entstehenden Nd. aus A. erhält man eine Verb. $C_{22}H_{18}O$, welche aus dem Chlorbenzyldibenzylketon durch Abspaltung von 1 Mol. HCl entstanden ist, weiße Blättchen, F. 86°, addiert kein Br, l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv grüner Farbe. Die Analogie der vom Vf. beobachteten Rk. mit den von FITTIG u. ERDMANN (LIEBIG's Ann. **227**. 242) mitgeteilten Thatsachen veranlaßt die Verfasser, der obigen Verbindung die Formel I. zuzuschreiben, nach welcher die Verb. $C_{22}H_{18}O$ als *1,2,3,4-Tetrahydro-1,2-diphenyl-β-naphtenon* zu bezeichnen wäre. Bei der Oxydation dieses Prod. wurde allerdings bisher nur Benzoës. gewonnen, so daß der Beweis für die Strukturformel noch zu liefern ist.

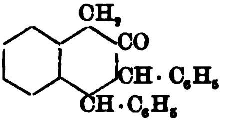
Bei der Darst. des Oxims aus Chlorbenzylbenzylmethylketon (l. c.) wurde beobachtet, daß bei längerem Kochen nur das Oxim entsteht, welches ein Acetat liefert. Bei nur $^1/_2$-stündigem Kochen wurde die B. einer *Verbindung*, $C_{32}H_{31}Cl_2NO_2$, F. 130°,

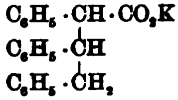
schwerer l. in A., als das Oxim, beobachtet, welche ein Additionsprod. von 1 Mol. Chlorbenzylbenzylmethylketon mit 1 Mol. seines Oxims ist. Diese Verb. zerfällt bei Einw. von alkoh. KOH nach der Gleichung:

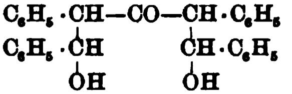
$$C_{32}H_{31}Cl_2NO_2 + 2KOH = C_{16}H_{15}NO + C_{16}H_{14}O + 2KCl + 2H_2O.$$

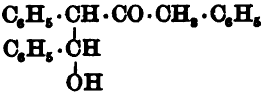
Das obige, durch Abspaltung von HCl aus Chlorbenzyldibenzylketon entstehende Keton giebt ein *Oxim* $C_{22}H_{19}NO$ *(1,2,3,4-Tetrahydro-1,2-diphenyl-β-naphtenonoxim)*, glasige Prismen, F. 158°, welches bei Einw. von Essigsäureanhydrid nur Harze liefert.

Statt des Ketons $C_{22}H_{18}O$, F. 86°, welches nur einmal erhalten wurde, entsteht bei der Einw. von KOH auf Chlorbenzyldibenzylketon in der Regel nur eine dunkelviolette, zähe, unter W. erhärtende M., welcher beim Verreiben mit Ä. der Farbstoff entzogen wird. Hierbei entsteht eine in weifsen Nadeln krystallisierende, dem obigen Keton isomere oder polymere *Verbindung*, $C_{22}H_{18}O$, F. 162—163°.

I. 

II. 

III. 

IV. 

Aus der bei der Darst. der Verbb. $C_{22}H_{18}O$ gewonnenen alkal. Lauge läfst sich durch Ansäuern eine *Säure* $C_{22}H_{20}O_2$ fällen; schöne, glänzende Blättchen, F. 154 bis 155°, kl. in W., ll. in A. u. Ä. — NH_4-Salz giebt mit Metallsalzlsgg. flockige Ndd., und zwar mit $AgNO_3$ einen weifsen, mit $CuSO_4$ einen hellblauen u. mit $FeCl_3$ einen gelblichen Nd. — Der Methylester der S. $C_{22}H_{20}O_2$ von der Formel $C_{22}H_{19}O(OCH_3)$ wird in rhombischen Krystallen erhalten, F. 107°. — Äthylester, F. 50°. — Die S. bildet sich nach der Gleichung:

$$C_{22}H_{19}ClO + 2KOH = C_{22}H_{19}O_2K + KCl + H_2O.$$

Vff. nehmen an, dafs diese Rk. in der Weise verläuft, dafs bei Einw. von KOH das Cl-Atom vorübergehend durch OH ersetzt wird, dann findet ein Platzwechsel zwischen —OH u. —$CH_2 \cdot C_6H_5$ statt, so dafs eine S. von der Formel II. entstehen müfste, welche als α-β-γ-Triphenylbuttersäure zu bezeichnen wäre. Diese Annahme bedarf natürlich noch der Bestätigung.

Kondensation von Dibenzylketon mit Benzaldehyd durch Kalihydrat. Werden 10 g Diphenylaceton mit 11 g Benzaldehyd und 25 ccm 8%iger KOH geschüttelt, so entsteht sofort eine Emulsion, und nach 10—15 Min. scheidet sich eine krümelige, feste M. aus, welche nach der Umkrystallisation gleich reines Produkt giebt (ca. 11 g). Dieses Kondensationsprod. von 1 Mol. Dibenzylketon mit 2 Mol. Benzaldehyd von der Formel $C_{29}H_{26}O_3$ krystallisiert in feinen, wolligen Nadeln, F. 144—147°, swl. in k. A., Ä., Chlf., Aceton, Essigäther, Bzl., Toluol, zl. in k. Methylalkohol. Der Verb. könnte die Formel III. zukommen, und wäre sie als *Tetraphenyl-1,2,4,5-pentanon-3-diol-1,5* zu bezeichnen. Die Verb. vermag kein Oxim zu bilden. Auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde die Verb. im wesentlichen unverändert wiedergewonnen.

Aus den Mutterlaugen des vorst. Ketons läfst sich isolieren und beim Erhitzen von Tetraphenyl-1,2,4,5-pentanon-3-diol-1,5 auf 150° u. beim Kochen der Lsg. dieses Ketons in Bzl. bildet sich infolge der Abspaltung von Benzaldehyd ein Keton $C_{22}H_{20}O_2$, welchem die Formel IV. u. die Bezeichnung *Triphenyl-1,2,4-butenon-3-ol-1*

zukommen müfste, F. 97°, leichter löslich in allen Lösungsmitteln als das vorherige Keton. — *Triphenyl-1,2,4-butenonoxim-3-ol-1*, $C_{22}H_{21}NO_2$, feine Nadeln oder Prismen, F. 140°. — Kochen des Ketons mit Essigsäureanhydrid bewirkt keine Veränderung. (Monatshefte f. Chemie **20**. 734—54. 9/10. [13/7.*] Prag. Univ.-Lab.) Hesse.

Wassily Ssolonina, *Über die Trennung von primären, sekundären u. tertiären Aminen nach der Methode von Ginsberg.* Vf. studiert im Anschlufs an seine frühere Arbeit (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **29**. 404; C. **97**. II. 848) die Einw. von Benzolsulfochlorid und in einigen Fällen von p-Brombenzolsulfochlorid und m-Nitrobenzolsulfochlorid auf 16 primäre Amine, von denen 11 der Fettreihe und 5 der aromatischen Reihe angehören. Aus den erhaltenen Resultaten ersieht man, dafs die Methode für die Trennung von primären und sekundären Aminen von O. Ginsberg, welche auf der Löslichkeit, bezw. Unlöslichkeit der Reaktionsprodukte derselben mit $C_6H_5SO_2Cl$ in KOH beruht, in vielen Fällen unbrauchbar ist.

Normales Butylamin giebt bei der Bearbeitung mit $C_6H_5SO_2Cl$ in Ggw. von KOH zwei Prodd.: 1. *Benzolsulfonbutylamid*, $C_6H_5SO_2 \cdot NHC_4H_9$, ein in W. unl., in Alkalien, A., Ä., Bzl. ll. Öl. Beim Lösen desselben in HNO_3 (D. 1,48) erhält man *Benzolsulfonbutylnitramid*, $C_6H_5SO_2 \cdot N(NO_2) \cdot C_4H_9$, als farblose Täfelchen vom F. 29°, die in W. und Alkalien unl., in A., Ä., Bzl. ll. sind. — 2. *Dibenzolsulfonbutylamid*, $(C_6H_5SO_2)_2NC_4H_9$; Täfelchen vom F. 89—90°, die in W. und Alkalien unl., in k. A. wl., in h. A., in Ä. u. Bzl. ll. sind. — Mit p-Brombenzolsulfochlorid giebt normales Butylamin ebenfalls zwei Körper, von denen der eine *p-Brombenzolsulfonbutylamid*, $C_4H_9NHSO_2C_6H_4Br$, vom F. 58° in Alkalien l. ist und mit HNO_3 *p-Brombenzolsulfonbutylnitramid* vom F. 37—38° giebt, der andere *Di-p-brombenzolsulfonbutylamid*, $C_4H_9N(SO_2C_6H_4Br)_2$, vom F. 116°, in Alkalien unl., in k. A. wl., in h. A., in Ä. und Bzl. ll. ist. — Bei der Einw. von $NO_2C_6H_4SO_2Cl$ auf normales Butylamin resultieren wiederum zwei Produkte: 1. *m-Nitrobenzolsulfonbutylamid*, $C_4H_9NHSO_2C_6H_4NO_2$; Krystalle vom F. 69—70°, die in Alkalien, A., Ä., Bzl. ll. sind. Mit HNO_3 erhält man aus dieser Verb. *m-Nitrobenzolsulfonbutylnitramid*, $C_4H_9N(NO_2)SO_2C_6H_4NO_2$; Krystalle vom F. 80—81°, welche in W. und Alkalien unl., in A., Ä., Bzl. ll. sind. — 2. *Di-m-nitrobenzolsulfonbutylamid*, $C_4H_9N(SO_2C_6H_4NO_2)_2$; Krystalle vom F. 136°, welche in W. u. Alkalien unl., in h. A., Ä. u. Bzl. ll. sind.

$C_6H_5SO_2Cl$ wirkt auf Propylamin fast ausschliefslich unter B. von in Alkali l. *Benzolsulfonpropylamid*, $C_3H_7NHSO_2C_6H_5$, ein; weifse Krystalle vom F. 36°; ll. in A., Ä., Bzl. Mit HNO_3 giebt die Verb. *Benzolsulfonpropylnitramid*, $C_3H_7N(NO_2)SO_2C_6H_5$, vom F. 34 -35°. — Ferner erhält man bei der Einw. von $C_6H_5SO_2Cl$ auf Propylamin noch geringe Mengen eines in Alkalien unl. Körpers vom F. 65°, der wahrscheinlich als *Dibenzolsulfonpropylamid* anzusprechen ist. — Aus Propylamin und $C_6H_4BrSO_2Cl$ erhält man aufser geringen Mengen des in Alkali unl. *Di-p-brombenzolsulfonpropylamids* vom F. 27° in KOH l. *p-Brombenzolsulfonpropylamid*, $C_3H_7NHSO_2C_6H_4Br$, in Form weifser Krystalle vom F. 65°; die Verb. ist in W. unl., in A., Ä., Bzl. ll. und giebt mit HNO_3 *p-Brombenzolsulfonpropylnitramid*, $C_3H_7N(NO_2)SO_2C_6H_4Br$, vom F. 44°.

Aus Methylamin u. $C_6H_5SO_2Cl$ wurde aufser dem in Alkalien ll. *Benzolsulfonmethylamid*, $C_6H_5SO_2NHCH_3$, auch in geringer Menge das in Alkalien unl. *Dibenzolsulfonmethylamid*, $CH_3N(SO_2C_6H_5)_2$, vom F. 104—105° erhalten. — Äthylamin giebt mit $C_6H_5SO_2Cl$ nur in KOH l. *Benzolsulfonäthylamid*, $C_6H_5SO_2NHC_2H_5$. — Dieselbe Base bildet mit $C_6H_4BrSO_2Cl$ zwei Prodd.: 1. *p-Brombenzolsulfonäthylamid*, $C_6H_4BrSO_2NHC_2H_5$, vom F. 81°, das in Alkalien, Ä., A., Bzl. ll. ist. — 2. *Di-p-brombenzolsulfonäthylamid*, $(C_6H_4BrSO_2)_2NC_2H_5$, vom F. 132°, das als Nebenprod. gewonnen wird und in Alkalien unl. ist.

Aus 2-Aminobutan, $C_2H_5—CHNH_2—CH_3$, und $C_6H_5SO_2Cl$ entsteht nur das in

KOH l. *Benzolsulfonpseudobutylamid*, $C_6H_5SO_2NHC_4H_9$, vom F. 70,5°. Ein Dibenzolsulfonpseudobutylamid konnte selbst bei grofsem Überschufs an Säurechlorid nicht dargesellt werden. Ebenso gab p-$BrC_6H_4SO_2Cl$ und das in KOH l. *p-Brombenzolsulfonpseudobutylamid*, $BrC_6H_4SO_2NHC_4H_9$, vom F. 80° und m-$C_6H_4NO_2SO_2Cl$ nur das in KOH lösl. *m-Nitrobenzolsulfonpseudobutylamid*, $C_6H_4NO_2SO_2NHC_4H_9$, vom F. 58°. — Aus Isopropylamin und $C_6H_5SO_2Cl$ und $BrC_6H_4SO_2Cl$ werden gleichfalls nur in Alkalien ll. Prodd., das *Benzolsulfonisopropylamid*, $C_6H_5SO_2NHC_3H_7$, vom F. 26°, welches mit HNO_3 in Alkalien und W. unl., in A., Ä., Bzl. ll. *Benzolsulfonisopropylnitramid*, $C_6H_5SO_2N(NO_2)C_3H_7$, vom F. 35° giebt, und das *p-Brombenzolsulfonisopropylamid*, $BrC_6H_4SO_2NHC_3H_7$, vom F. 99,5°, welches mit HNO_3 *p-Brombenzolsulfonisopropylnitramid* vom F. 82—83° liefert.

2-Aminopentan, C_3H_7—$CHNH_2$—CH_3, giebt mit $C_6H_5SO_2Cl$ auch nur das in Alkalien l. $C_5H_{11}NHSO_2C_6H_5$ vom F. 40°; die Verb. ist in W. unl., in A., Ä., Bzl. ll. — Aus 5-Amino-1-hexen, CH_2=$CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$ und $C_6H_5SO_2Cl$ wurde nur $C_6H_5SO_2NHC_6H_{11}$ vom F. 36,5—37° erhalten, das in KOH ll. ist. — Ebenso gab Allylamin nur ein Prod., das *Benzolsulfonallylamid*, $C_6H_5SO_2NHC_3H_5$, vom F. 39—40°; es ist in Alkalien, A., Ä., Bzl. ll.

Anilin u. m-Xylidin reagieren mit $C_6H_5SO_2Cl$ unter B. von in Alkalien ll. Prod. der Formel $C_6H_5SO_2NHR$. Bei Verwendung eines Überschusses von Benzolsulfochlorid oder bei Einw. desselben auf $C_6H_5SO_2NHR$ in Ggw. von Alkali entstehen geringe Mengen der Verb. $(C_6H_5SO_2)_2NR$: 1. *Dibenzolsulfonanilid*, $C_6H_5N(SO_2C_6H_5)_2$; weifse, in Alkalien unl. Krystalle vom F. 128—129°. Mit Benzoylchlorid erhält man aus Benzolsulfonanilid in schlechter Ausbeute das *Benzoylbenzolsulfonanilid*, $C_6H_5N<^{SO_2C_6H_5}_{COC_6H_5}$; Nadeln vom F. 112—113°. — 2. *Benzolsulfonmetaxylid*, $C_6H_5SO_2NH$ $C_6H_3(CH_3)_2$; in Alkalien, A., Ä., Bzl. l. prismatische Krystalle vom F. 130—131°. — 3. *Dibenzolsulfonmetaxylid*, $(C_6H_5SO_2)_2NC_6H_3(CH_3)_2$; in Alkalien unlösl. Nädelchen vom F. 142°.

Ein eigenartiges Verhalten zeigen die Einwirkungsprodd. von Normalheptylamin auf $SO_2ClC_6H_5$; während die anderen Amine in Alkalien l. Prodd. der Zus. $C_6H_5SO_2$ NHR liefern, ist die Verb. $C_6H_5SO_2NHC_7H_{15}$ in diesen Agenzien unl. Bei der Rk. entsteht aufser *Benzolsulfonheptylamid* ein bei —20° erstarrendes Öl, auch *Dibenzolsulfonheptylamid*, $(C_6H_5SO_2)_2NC_7H_{15}$, in Form von blätterigen Krystallen vom F. 91°; diese Verb. ist in KOH ebenfalls unl. — Ähnlich dem Heptylamin verhält sich auch das α-Camphylamin, das mit $C_6H_5SO_2Cl$ ein ebenfalls in Alkalien unl. *Benzolsulfon-α-camphylamid*, $C_6H_5SO_2NHC_{10}H_{17}$, in Form eines dicken Öles liefert; weiter entsteht $C_{10}H_{17}(NSO_2C_6H_5)_2$, das jedoch nicht isoliert werden konnte. p-Brombenzolsulfochlorid u. m-Nitrobenzolsulfochlorid verhalten sich analog. — 2-Aminoundekan, $CH_3CH(NH_2)C_9H_{19}$, giebt mit $C_6H_5SO_2Cl$ ebenfalls in KOH unl. Prodd. Das reine *Benzolsulfonisoundecylamid*, $C_{11}H_{23}NHSO_2C_6H_5$, schmilzt bei 64—65° und ist in A., Ä., Bzl. l. — Aminomenthon giebt ein Sulfobenzolderivat, $C_{10}H_{17}ONHSO_2C_6H_5$, vom F. 82—85°, das sich in Alkalien l. — Aus den Reaktionsprodd. von $C_6H_5SO_2Cl$ und Diaminohexahydrocymol läfst sich kein bestimmter Körper isolieren. — Zum Schlufs führt Vf. krystallographische Daten des *Dibenzolsulfonbenzylamids* an (Wernadsky). (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 640—55. 2/10. [16/5.] Moskau. Chem. Lab. der Techn. Schule.) Lutz.

W. Reinders u. **W. E. Ringer**, *Aromatische Nitrokörper. IV. Über die Substitution der Nitrogruppe durch Oxmethyl und Oxäthyl.* A. Bereitung von p-Oxmethyl(äthyl)benzonitril. Im Anschlufs an ältere Verss. von Lobry de Bruyn (Rec. trav. chim. Pays-Bas **2**. 205. 219. 236) haben Vff. auf p-Nitrobenzonitril $NaOCH_3$, resp. $NaOC_2H_5$ wirken lassen und dabei die Nitrile der p-Oxmethyl-, resp. p-Oxäthylbenzoësäure erhalten.

Experimenteller Teil. *p-Nitrobenzonitril*, nach der SANDMEYER'schen Methode aus p-Nitranilin dargestellt, hellgelbe Blättchen, F. 147°, wurde (10 g) 8 Stdn. lang am Rückflufskühler mit 90 ccm einer Lsg. von $NaOCH_3$, enthaltend 19,4 g Na im Liter, gekocht. Nach dem Ansäuern mit HCl, Abdestillieren des CH_3OH, wiederholtem Waschen mit W. wurde das Reaktionsprod. mit Wasserdampf destilliert. *p-Oxmethylbenzonitril*, $C_6H_4\cdot CN\cdot OCH_3$, weifse Blättchen, F. 59°, $Kp_{16,5}$. 137,6°, Kp_{31}. 151,6°, Kp_{760}. 240,1°, ll. in organischen Solvenzien, giebt bei der Verseifung mit wss.-alkoh. NaOH die p-Oxmethylbenzoës., Nadeln, F. 180°. — *p-Oxäthylbenzonitril*, $C_6H_4\cdot CN\cdot OC_2H_5$, weifse Nadeln, F. 57°, wurde in analoger Weise, aber in weit schlechterer Ausbeute als das p-Oxmethylbenzonitril erhalten.

W. E. Ringer, B. Bereitung von o-Oxmethyl(äthyl)benzonitril. Auch o-Nitrobenzonitril läfst sich durch OCH_3, resp. OC_2H_5, bei längerem Kochen mit $NaOCH_3$, resp. $NaOC_2H_5$ (im letzteren Falle sogar glatter als bei der entsprechenden p-Verb. [s. oben]), substituieren. *o-Oxmethylbenzonitril*, $C_6H_4\cdot CN\cdot OCH_3$, Öl, $D^{15}{}_{15}$. 1,095, Kp_{18}. 140°, Kp_{38}. 161°, Kp_{760}. 260°, läfst sich durch ein Gemisch von fester CO_2 + A. in eine krystallinische M., F. + 24,5°, D^{15}. 1,237, verwandeln und liefert erst beim Kochen mit 50%ig. H_2SO_4 Salicyls. — *o-Oxäthylbenzonitril*, $C_6H_4\cdot CN\cdot OC_2H_5$, Öl, D^{15}. 1,065, Kp_{20}. 153,5°, Kp_{763}. 263,5°, bildet, durch feste CO_2 zum Erstarren gebracht, eine feste M., F. 5°. Seine Verseifung zur Salicyls. gelingt erst beim Kochen mit 70%ig. H_2SO_4.

Aus den mitgeteilten Verss. ergiebt sich demnach, dafs eine CN-Gruppe, in o- oder p-Stellung zu einer NO_2-Gruppe, durch Oxalkyl substituiert werden kann. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 326—33. 7/10. [Juli.] Organisch-chemisches Univ.-Lab.-Amsterdam.) ROTH.

Joseph H. James, *Eine elektrolytische Studie über Benzoin und Benzil.* Nach einem einleitenden Bericht über eine Reihe resultatlos verlaufener Verss., Toluol auf elektrolytischem Wege zu Benzoës. zu oxydieren, beschreibt Vf. in ausführlicher Weise das Verhalten von *Benzoin* u. *Benzil* gegen elektrolytischen O u. H. Benzoin wird in alkoh. NaOH-Lsg. durch den Strom zu Benzoës. oxydiert. Die höchste Ausbeute von 18% wurde unter folgenden Versuchsbedingungen erreicht: 5 g Benzoin und 10 g NaOH gel. in 150 ccm 93%ig. A., T. = 60°, Zeit 7 Stunden, $N.D_{100}$. = 0,25 Amp., 2,8 Volt. Höhere Stromdichten bewirkten einen Rückgang in der Ausbeute an Benzoës. und riefen gleichzeitig die B. gröfserer Mengen teeriger Prodd. hervor. Um eine Oxydation des Benzoins in alkoh. H_2SO_4-Lsg. herbeizuführen, mufs die Stromdichte $N.D._{100}$ = 0,5 Amp. betragen. Die Ausbeute war im günstigsten Falle 2,8% Benzoës. (freie S. und Äthylester). Eine weitere Erhöhung der Stromdichte hatte auch hier eine Zunahme der Zersetzungsprodd. zur Folge. In alkoh. HCl-Lsg. entstand bei einer Stromdichte $N.D._{100}$ = 1 Amp. als Oxydationsprod. des Benzoins sowohl Benzoës., wie Benzil, bei höherer Dichte ausschliefslich Benzil in bedeutender Ausbeute. Das Maximum von 75,4% wurde unter den folgenden Versuchsbedingungen erhalten: 2,5 g Benzoin und 50 ccm konz. HCl gel. in 125 ccm 93%ig. A., $N.D._{100}$ = 8 Amp., 4,6 Volt, T. = 68°, Zeit 10 Stunden. Eine weitere Steigerung der Stromdichte und Versuchsdauer wirkten sehr ungünstig. — Als einziges Prod. der elektrolytischen Reduktion des Benzoins in alkoh. NaOH-, H_2SO_4- und HCl-Lsg. entstand in sehr geringer Ausbeute eine Verb. vom F. 205—206°.

Die elektrolytische Oxydation des Benzils führte in alkoh. NaOH-Lösung bei Stromdichten von $N.D._{100}$ = 0,5—1 Amp. zu keinen definierbaren Prodd., in alkoh. H_2SO_4-Lösung dagegen entstand Benzoës. (in Maximum 14,5% unter den folgenden Versuchsbedingungen: 2,5 g Benzil u. 20 g konz. H_2SO_4 gel. in 100 ccm 93%ig. A., $N.D._{100}$ = 1 Amp., 16,5 Volt, T. = 65°, Zeit 10 Stunden). Eine Oxydation trat in alkoh. HCl-Lsg. bei einer Stromdichte von $N.D._{100}$ = 1 Amp. noch nicht ein; bei

einer solchen von N. $D._{100}$ = 7 Amp. erfolgte teilweise Zers. des Benzils, bestimmte Reaktionsprodd. ließen sich jedoch nicht isolieren. — Die elektrolytische Reduktion des Benzils in alkoh. NaOH-Lsg. verlief resultatlos. Bei der Reduktion in alkoh. H_2SO_4-Lsg. entstand fast reines Benzoin. Die größte Ausbeute (31%) wurde unter den folgenden Versuchsbedingungen erhalten: 2,5 g Benzil u. 20 g konz. H_2SO_4 gel. in 100 ccm 93%ig. A., N. $D._{100}$ = 1 Amp., 4 Volt, T. = 40°, Zeit 10½ Stunden. Bei längerer Einw. des Stromes entstanden neben Zersetzungsprodd. geringe Mengen einer Verb. vom F. 205—206°, die augenscheinlich mit dem bei der Reduktion des Benzoins gebildeten Körper identisch ist. In alkoh. HCl-Lsg. verlief die Reduktion in gleicher Weise. Die höchste Ausbeute an Benzoin war 39% unter den nachstehenden Versuchsbedingungen: 5 g Benzil und 20 ccm konz. HCl gel. in 150 ccm 93%ig. A., N. $D._{100}$ = 1 Amp., 2,2 Volt, T. = 30°, Zeit 2 Stunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 889—910. Oktober. JOHN HARRISON's Lab.) DÜSTERBEHN.

Hugo Ludwig Fulda, *Zur Kenntnis der Kondensationsprodukte von o-Aldehydosäuren mit Ketonen.* Die von GOLDSCHMIEDT (Monatshefte f. Chemie **12**. 474; C. **91**. II. 930) durch Kondensation von Opians. mit Aceton und Acetophenon dargestellten Kondensationsprodd.: Mekonindimethylketon, Dimekonindimethylketon und Mekoninphenylmethylketon und auch die von HAMBURGER (Monatshefte f. Chemie **19**. 427; C. **98**. II. 980) aus Phtalaldehyds. gewonnen analogen Kondensationsprodukte wurden vom Vf. eingehender studiert und wurde zunächst festgestellt, ob die Kondensationsprodd. SS. oder Laktone sind. Die Prodd. sind ausnahmslos unl. in $NaHCO_3$. Bei der Titration unterscheiden sie sich andererseits von den Laktonen. Die Verbb. sind wirklich titrierbar, doch erfolgt die Salzbildung nicht momentan, sondern sie ist eine mehr oder weniger verzögerte. Schon bei Zusatz weniger Tropfen einer $^1/_{10}$n. Lauge zu einer mit Phenolphtaleïn versetzten Lsg. dieser Substanzen reagiert die Lsg. alkal., die alkal. Rk. verschwindet nach einiger Zeit, wenige Tropfen der Lauge rufen dieselbe aber wieder hervor. Diese Verzögerung der Neutralisation nimmt mit dem fortschreitenden Zusatz von Alkali zu, es dauert manchmal stundenlang, bis die Rk. verschwindet. Ist auf 1 Mol. der Verb. 1 Mol. Lauge verbraucht, dann verschwindet die alkal. Rk. auch beim Kochen nicht mehr. Infolge dieser Erscheinungen kann man die vorliegenden Kondensationsprodukte im Sinne der HANTZSCH'schen Unterss. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 575; C. **99**. I. 869) mit *Pseudosäuren* bezeichnen.

Vf. beschreibt nun genauer die Titration mit den einzelnen Verbb.: *Phtaliddimethylketon*, *Mekonindimethylketon*, *Phtalidmethylphenylketon* und *Mekoninmethylphenylketon*, welche unter mannigfaltigen Veränderungen der Versuchsbedingungen vorgenommen wurde. Es ergiebt sich aus den mitgeteilten Daten, daß die Kondensationsprodd. unter denselben Versuchsbedingungen sehr verschiedene Verzögerungsdauer bei der Titration zeigen. Die Verbb. setzen daher wohl trotz analoger Struktur der intramolekularen Umlagerung des Laktonringes einen verschiedenen Widerstand entgegen. Die Beobachtung von HANTZSCH (l. c.), daß die Alkalisalze der aus Pseudoss. entstehenden SS. bei ihrer Rücktitration mit $^1/_{10}$n. HCl abnorme Neutralisationsphänomene erkennen lassen, konnte bei obigen Verbb. gleichfalls gemacht werden. Hierbei erwies sich Helianthin als sehr geeigneter Indikator, da die Rotfärbung bei Zusatz von HCl und das Wiederauftreten der ursprünglichen Gelbfärbung sehr deutlich beobachtet werden konnte.

Die zur Ausführung dieser Verss. (näheres vgl. Original) nötigen Alkalisalze der SS. wurden durch Kochen der absolut-alkoh. Lsg. der Laktone mit Pottasche bis zum Aufhören der Entw. von CO_2 dargestellt und durch Einengen des Filtrates auf dem Wasserbad und Eindampfen im Exsikkator isoliert. K-Salz des Mekonindimethylketons ist intensiv gelb gefärbt, ll. in W. und A. — K-Salz des Phtalid-

methylphenylketons, schöne, seidenglänzende, fast farblose Nadeln. — Die vorstehenden Unterss. dieser Substanzen, welche Kondensationsprodd. aus Aldehydsäuren und Ketonen sind, ergiebt also, daſs dieselben zwar die ihnen früher zugeschriebene Laktonform besitzen, daſs sie aber ihrer Entstehung einer intramolekularen Umlagerung von primär entstehenden wahren SS. verdanken. Die Aldehydss. reagieren nicht in ihrer tautomeren Form mit den Ketonen, sondern die primäre Rk. findet in ganz analoger Weise wie zwischen Benzaldehyd und Ketonen statt. Die wahren SS. sind bei diesen Kondensationsprodd. die labilen, die Pseudoss. die stabilen Formen dieser tautomeren Verbb.

Um die Frage zu entscheiden, ob die primären Kondensationsprodd. ungesättigte SS. oder Oxyss. sind, d. h. ob die Prodd. unter Wasseraustritt aus den Aldehydss. und den Ketonen entstehen, oder nach Art der Aldolkondensation ohne Wasseraustritt wurden noch folgende Verss. unternommen: Durch Erhitzen der K-Salze mit CH_3J und Methylalkohol auf 110° (Rohr) wurden die Methylester dargestellt: *Phtaliddimethylketonmethylester*, gelbliches, nicht krystallisierendes Öl. — *Mekonindimethylketonmethylester*, gelbe Nadeln, F. 72—73°. — *Phtalidmethylphenylketonmethylester*, gelbliches, nicht erstarrendes Öl. — *Mekoninmethylphenylketonmethylester*, gelbliche Nadeln, F. 97—98°. Die bei der Bestimmung der Methoxylgruppen dieser Ester gewonnenen Resultate sprechen dafür, daſs die Verbb. ungesättigte Säuren sind. Auch die Addition von Jod spricht, wenn sie auch nicht quantitativ verlief, für die Ggw. einer doppelten Bindung.

Aus den gewonnenen Resultaten über die Natur der Kondensationsprodd. läſst sich bezüglich der Konstitution der von HAMBURGER dargestellten Derivate des Phtaliddimethylketons und des Phtalidmethylphenylketons das folgende schlieſsen: Von den bei der Oximierung des Phtaliddimethylketons gewonnenen isomeren Verbb., welche HAMBURGER als stereoisomere Oxime betrachtete, läſst sich das in alkal. Lösung entstehende Oxim, F. 127°, ohne Neutralisationsverzögerung bis zu Ende titrieren. Es ist ll. in $NaHCO_3$, also eine wahre S. und hat daher die Formel I. Das umgelagerte Oxim, F. 59°, zeigt dagegen deutlich ein zeitliches Neutralisationsphänomen, es ist unl. in $NaHCO_3$, reagiert in Lsg. nicht sauer. Es hat daher die Konstitutionsformel II.

$$\text{I.}\quad C_6H_4\genfrac{<}{}{0pt}{}{CH:CH\cdot C(:NOH)\cdot CH_3}{COOH}\qquad\qquad \text{II.}\quad C_6H_4\genfrac{<}{}{0pt}{}{CH-CH_2\cdot C(:NOH)\cdot CH_3}{CO}\!\!>O$$

Das *Phtalidmethylphenylketoxim* läſst sich ohne Verzögerung titrieren. Desgl. das Keton selbst. — Das *Hydrazon* des *Phtalidmethylphenylketons* das *1,3-Diphenyl-5-o-carboxylpyrazolin*, F. 180—200°, verhält sich der Formel $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH\cdot CH_2\cdot C\cdot C_6H_5 \\ N(C_6H_5)-N \\ CO_2H \end{array}\right.$ entsprechend. Es läſst sich glatt titrieren, ist l. in $NaHCO_3$ und reagiert sauer. (Monatshefte f. Chemie **20**. 698—716. 9/10. [6/7.*] Prag. Univ.-Lab.) HESSE.

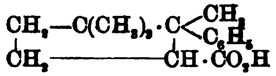
G. Blanc, *Über die Konstitution der Camphersäure.* W. H. PERKIN jun. (J. Chem. Soc. London **73**. 796; C. **99**. I. 112) hat denselben Weg eingeschlagen, um die Konstitution der Camphers. festzustellen, wie der Vf., nämlich: aus der Konstitution der Isolauronols. diejenige der Camphers. zu ermitteln. Bei seinen Verss., die Konstitution der Isolauronols. zu bestimmen, ist PERKIN (l. c.) zu einem ganz anderen Resultat gelangt, wie der Vf. (vergl. S. 833). Die Thatsachen, welche Vf. in seinen Arbeiten festgestellt hat, lassen sich nun aber gar nicht anders erklären, als mit der vom Vf. angegebenen Formel der Isolauronols. Es folgt daraus, daſs entweder die

Verss. des Vf.'s oder diejenigen PERKIN's nicht richtig sein müssen. Vf. hat daher seine früheren Unterss. wiederholt u. Unterss. über die Konstitution der Isolaurons. (vgl. PERKIN l. c.) angestellt.

I. Optische Inaktivität der Isolauronolsäure. Nach den Darlegungen PERKIN's ist die Isolauronols. aktiv, während Vf. bewiesen hat, daſs die S. inaktiv ist. Die rohe Isolauronols. zeigt immer eine geringe optische Aktivität (20%ige alkoh. Lsg. dreht ca. 0° 5′). Nach mehrfachem Umkrystallisieren verschwindet aber diese geringe Drehung. Beim Esterifizieren der verschiedenen Fraktionen der S. wurden Ester erhalten, die eine Drehung von +0° 6′ bis 0° zeigten. Der reine *Isolauronolsäureäthylester* ist aber vollständig inaktiv, hat Kp_{760}. 214° und D^{15}_{15}. 0,9551. Die optische Aktivität der Ester von PERKIN rührt von Verunreinigungen her. Es genügt 1‰ Camphers., um die von PERKIN beobachteten Drehungen hervorzurufen.

Um bestimmt nachzuweisen, daſs die Isolauronols. höchstens eine racemische Verb. sein kann, hat Vf. die folgenden Verss. angestellt. Ausgehend von der racemischen Camphers. ($\overset{-}{\alpha}\ \overset{+}{\alpha}$) hat Vf. aus dieser S. durch Einw. von $AlCl_3$ Isolauronols. dargestellt. Wenn die gewöhnliche Isolauronols. aktiv wäre, müſste aus der racem. Camphers. die racemische Modifikation der Isolauronols. erhalten werden, welche von der gewöhnlichen Isolauronols. verschieden sein müſste. Ist dagegen die Isolauronols. inaktiv, so müſste man bei dieser Rk. eine mit der gewöhnlichen S. identische Isolauronols. erhalten. Es ergab sich das Resultat, daſs die aus racemischer Camphers. gewonnene Isolauronols. mit der gewöhnlichen Isolauronols. in allen Eigenschaften (F., Löslichkeit etc.) identisch war. Auch die optischen Eigenschaften wurden geprüft. Es stellte sich hierbei heraus, daſs die Isolauronols. dimorph ist, und zwar daſs sie in orthorhombischen oder klinorhombischen Krystallen aus ein u. derselben Lsg. erhalten werden kann, wenn man die Lsg. mit einer der betreffenden Krystallformen impft. Beide Formen haben denselben F. 135°. — Aus diesen Unterss. ergiebt es sich, daſs die Isolauronols. höchstens racemisch sein könnte. Da aber das Cinchoninsalz sich nicht spalten läſst (vergl. l. c.), so ist die Isolauronols. wirklich inaktiv.

Die *Phenyldihydroisolauronolsäure*, $C_{14}H_{19}CO_2H$, welche BÜRCKER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **13**. 901; C. **95**. II. 893) aus Camphersäureanhydrid erhielt, hat, wie Vf. früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **19**. 354; C. **98**. I. 1278) nachgewiesen hat, die Formel I. Bei dieser S. sind die as. Kohlenstoffatome der Camphers. erhalten geblieben. Die S. ist optisch aktiv, $[\alpha]_D = +6° 56'$, das Drehungsvermögen ver-

I. 

ändert sich nicht bei mehrfachem Umkrystallisieren. Der *Phenyldihydroisolauronolsäuremethylester*, $C_{14}H_{19}CO_2 \cdot CH_3$, klinorhombische Prismen, F. 93—94°, ist ebenfalls aktiv: $[\alpha]_D = +11° 53'$ bei 24°. — *Phenyldihydrolauronolsäureisobutylester*, $C_{14}H_{19} \cdot CO_2 \cdot C_4H_9$, Nadeln, F. 71—72°, unl. in W., l. in absol. A., $[\alpha]_D = +1° 30'$, giebt beim Verseifen wieder Phenyldihydroisolauronolsäure mit $[\alpha]_D = 6° 41'$. — *Phenyldihydroisolauronolylchlorid*, $C_{14}H_{19} \cdot CO \cdot Cl$, weiſse Nadeln, F. ca. 60°, ll. in neutralen Lösungsmitteln, zers. sich leicht an feuchter Luft, giebt bei Einw. von Alkoholen die Ester der Phenyldihydroisolauronols. und zers. sich bei 140° nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{19}COCl = HCl + CO + C_{14}H_{18}$$

unter B. eines nach Naphtalin riechenden *Kohlenwasserstoffes* $C_{14}H_{18}$, Kp_{40}. 195—200°. — Aus diesen Unterss. über die Phenyldihydroisolauronols. ergiebt sich also, daſs das $AlCl_3$ nicht notwendigerweise racemisierend auf Camphersäureanhydrid einwirken

mufs. Die Isolauronols. ist inaktiv, weil die as. Kohlenstoffatome der Camphers. bei ihrer B. verschwunden sind.

II. Oxydation der Isolauronolsäure. Wird die Isolauronols. bei 0° mit $KMnO_4$ nach den Angaben von Perkin oxydiert, so erhält man neben *Isolauronsäure* noch Oxals., Dimethylhexanons. u. *α-α*-Dimethylbernsteins. Nimmt man die Oxydation bei Zimmertemperatur vor, so wird erheblich mehr $KMnO_4$ verbraucht, und es entstehen neben geringen Mengen Isolaurons. und Dimethylhexanons. beträchtliche Mengen Dimethylbernsteins. und Oxals. — Bei der Oxydation von Isolauronsäure bei gewöhnlicher Temperatur entstehen Dimethylbernsteins. und Oxals., aber keine Spur Dimethylhexanonsänre. Mit Chromsäuregemisch oxydiert, liefert die Isolaurons. sehr wenig Dimethylhexanons. (aus 16 g Isolaurons. wenige Milligramm). Die Trennung der Dimethylhexanonsäure u. Isolauronsäure erfolgt leicht durch Überführung dieser SS. in die Semicarbazone. Auch die Oxime der SS. sind zur Trennung zu benutzen: Das Säuregemisch wird in überschüssiger KOH gel. und mit einem Überschufs von Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Nach 24 Stdn. wird überschüssige HCl hinzugefügt, wodurch ein bald erstarrendes Öl ausgefällt wird. Nach dem Waschen mit k. W. wird das Reaktionsprod. in sd. A. gel., beim Abkühlen scheidet sich dann fast das gesamte *Isolauronsäureoxim* aus, F. 230°, während die Mutterlaugen das *Dimethylhexanonsäureoxim*, F. 97°, enthalten.

III. Unterss. über die Konstitution der Isolauronsäure. Bei der Reduktion der Isolaurons. mit Na-Amalgam entsteht die *Dihydroisolauronsäure*, $C_9H_{14}O_3$, schöne Prismen, F. 89°, wl. in W. und PAe., ll. in A. und Ä. Die Lsg. der S. in Na_2CO_3 entfärbt Permanganatlsg. nicht, während Isolauronsäure dieses thut. Die Anlagerung von H hat also an der doppelten Bindung, aber nicht an der CO-Gruppe stattgefunden. Perkin teilt (l. c.) mit, dafs die Dihydrolaurons. kein Lakton bildet. Das kann auch nicht sein, weil die Dihydrolaurons. gar keine Oxysäure ist, sondern eine Ketonsäure. Denn sie reagiert nicht mit Acetylchlorid, wohl aber bildet sie ein Oxim, die *Dihydroisolauronoximsäure*, $C_9H_{15}NO_3$, farblose Krystalle, F. 210°, swl. in W., l. in A., giebt beim Erwärmen mit HCl die Dihydroisolaurons. zurück. — Das *Semicarbazon der Dihydroisolauronsäure*, $C_{10}H_{19}N_3O_3$, krystallisiert in kleinen Krystallen, F. 229°, swl. in W.

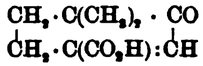
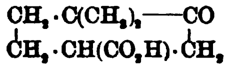
Wird die Dihydroisolaurons. und auch direkt die Isolaurons. mit A. und Na reduziert, so wird das *Isolauronolid*, $C_9H_{14}O_2$, F. 53—54°, und die diesem Lakton entsprechende Oxys., die *Tetrahydroisolauronsäure*, $C_9H_{16}O_3$, farbl. Prismen, F. 142 bis 143°, wl. in W., ll. in A. und Ä., swl. in Bzl., fast unl. in PAe., erhalten. Das Isolauronolid und die Tetrahydroisolaurons. sind sehr wahrscheinlich identisch mit den von Karl Meyer (Inaug.-Dissert. München 1895) bei der Reduktion von Isolaurons. mit Na-Amalgam gewonnenen Reduktionsprodd. vom F. 50, bezw. 143°.

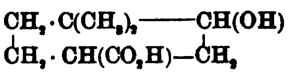
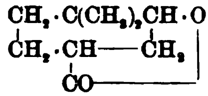
II. $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(OH)(CH_3)$ | CH_2———$C(OH)(CO_2H)$

III. $CH_2—C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$ | $CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$

Die vorstehenden Unterss. ergeben also folgende Resultate: 1. Die Isolauronols. ist inaktiv. — 2. Die Dimethylhexanons., $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, ist das direkte Oxydationsprod. der Isolauronols. mit $KMnO_4$. Es bildet sich hierbei nicht als Zwischenprod. die Isolauronsäure. Letztere giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ *α-α*-Dimethylbernsteins. und Oxals. in entsprechenden Mengen. — 3. Die Oxydation der Isolaurons. mit Chroms. kann vielleicht zur Dimethylhexanons. führen. In diesem Falle mufs aber durch die H_2SO_4 des Gemisches erst eine Isomerisation stattfinden. — 4. Die Isolaurons. giebt bei der Reduktion keine Oxys., sondern eine Ketonsäure. Die von Perkin gefundene *β*-Oxys., auf welche dieser Forscher seine Formel aufbaut, ist in Wirklichkeit eine *γ*-Ketonsäure.

Mit der vom Verfasser angegebenen Konstitutionsformel für Isolauronolsäure sind alle obigen Resultate vereinbar. Normalerweise giebt die Oxydation dieser S. mit $KMnO_4$ die SS. von der Formel II., bezw. III. Diese S. von der Formel III. ist aber eine δ-Ketons. Sie mufs daher nach den Unterss. von HAGEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 876; C. **93**. I. 930) und KNOEVENAGEL sofort in eine hydroaromatische S. von der Formel IV. (Isolaurons.) sich umlagern. Da diese S. eine

IV.  V. 

VI.  VII. 

γ-Ketons. ist, läfst sie sich unzers. destillieren, was in der That der Fall ist. Durch Reduktion entsteht dann die Dihydroisolaurons. (V.), welche ihrerseits bei weiterer Reduktion in Tetrahydroisolaurons. (VI.) und Isolauronolid (VII.) verwandelt wird. Die B. der Dimethylbernsteins. u. der Oxals. bei der Oxydation der Isolaurons. mit $KMnO_4$ wird durch obige Formel der Isolaurons. gleichfalls erklärt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 830—54. 5/10.) HESSE.

G. Blanc, *Über die Perkin'sche Camphersäureformel.* Aus den in der vorigen Arbeit mitgeteilten Unterss. ergiebt sich, dafs die PERKIN'schen Verss. ungenau waren. Es folgt daraus, dafs die auf diesen Verss. aufgebaute Camphersäureformel keinen Wert mehr hat. Aber wenn man diese Formel annehmen wollte, so lassen sich doch eine ganze Reihe von bekannten Thatsachen aus der Geschichte des Camphers u. der Camphers. mit dieser Formel nicht erklären: Nach BALBIANO's Unterss. giebt die Camphers. bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine S. $C_8H_{12}O_5$ u. entsprechende Mengen Oxals. Die B. der ersteren S. ist sehr schwer, die der letzteren gar nicht erklärbar, wenn man die PERKIN'sche Formel annimmt. — Die B. der Isolauronols. aus β-Camphoramins. zeigt, dafs die Isolauronols. eine ungesättigte α-β-Säure ist. Bei Annahme der PERKIN'schen Formel wäre sie eine β-γ-ungesättigte S. — Die B. der α-α-Dimethylglutarsäure bei der Oxydation der Isolauronols. und die der Dimethylhexanons. bei der Oxydation mit Chroms. läfst sich mit der PERKIN'schen Formel nicht erklären. — Nach der PERKIN'schen Formel ist die Isolauronsäure eine β-Ketons. Die S. ist aber unzers. destillierbar, was mit der Formel nicht übereinstimmt. — Die B. von Dimethylbernsteins. und Oxals. bei der Oxydation von Isolauronsäure mit $KMnO_4$ findet durch die PERKIN'sche Formel keine Erklärung. — Desgleichen die oben angegebenen Resultate bei der Reduktion der Isolaurons. — Nach den von PERKIN für Lauronols. u. Isolauronols. angegebenen Formeln müfsten *Laurolen*, Kp. 122°, $[\alpha]_D$ = —23°, und *Isolaurolen*, Kp. 108°, inaktiv, identisch sein, was nicht der Fall ist. — Für die Umwandlung des Isolaurolens in Dimethylhexanons. giebt die PERKIN'sche Formel keine Erklärung. — Vf. giebt noch einige weitere Punkte aus den Rkk. der Körper der Campholenreihe u. der β-Campholenreihe an, welche gleichfalls nicht mit der PERKIN'schen Formel erklärt werden können. Kurz, eine grofse Anzahl von Beobachtungen bei den Unterss. der Camphers. sind mit dieser Formel nicht erklärbar, deren Unrichtigkeit sich sogar aus den Arbeiten ihres Urhebers selbst ergiebt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 854—63. 5/10.) HESSE.

Rud. Wegscheider, *Über die Veresterung der Camphersäure.* Zur Darst. von Estern der Camphers. hat Vf. die Einw. von Jodalkyl auf das saure K-Salz u. die Einw. von Natriumäthylat in Ggw. von Bzl. auf das Anhydrid der Camphersäure studiert. Die Campheresterss. wurden ferner durch Esterifizieren der Camphers. mit

A. und H_2SO_4 gewonnen. Bei dem letzteren Vers. wurden 10 g Camphersäure mit 20 ccm absol. Methylalkohol und 5 ccm H_2SO_4 2 Stdn. gekocht. Durch Behandeln der in bekannter Weise isolierten Esterifizierungsprodd. mit KOH wurden dieselben in Neutralester und saure Ester getrennt. Erhalten wurden: 4 g Neutralester der Camphers. und 5,4 g Orthoestersäure. — Zur Trennung der beiden isomeren Camperestersäuren wurden Fällungsverss. der Lsgg. der Esterss. in NH_3 mit Metallsalzlsgg. vorgenommen. Die meisten Salze ergaben mit beiden Esterss. dasselbe Resultat. Verschieden war das Verhalten gegen Kupfersulfatlsg. und Silbernitratlsg. Der *Orthoester der Camphersäure* gab mit $AgNO_3$ einen geringen Nd., der *Alloester der Camphersäure* dagegen einen starken Nd. — Kupfersulfat gab hellgrüne, nach dem Abfiltrieren blaugrün aussehende Ndd. mit den Lsgg. beider Ester. Die Fällung war beim Orthoester größer, als beim Alloester. Bei Anwendung sehr verdünnter Kupfersulfatlsgg. giebt nur der Orthoester einen Nd. Eine befriedigende Trennung gelang auf diesem Wege aber nicht. — Die Gemische der beiden Ester krystallisieren nicht allzu schwierig. Die Ggw. von Camphers. vermindert dagegen das Krystallisationsvermögen der Campheresterss. bedeutend.

Einwirkung von Jodmethyl auf saures Kaliumcamphorat. Die Unters. wurde in der Weise vorgenommen, daſs 25 g Camphers. in 76 ccm Methylalkohol und 7 g KOH gel., mit $17^3/_4$ g CH_3J versetzt und während mehrerer Tage $12^1/_2$ Stdn. gekocht wurden. Die eingehende Unters. des Reaktionsprod. ergab das Resultat, daſs bei der Einw. von CH_3J auf saures Kaliumcamphorat in methylalkoh. Lsg. beide Campheresterss. (in unbekanntem Mengenverhältnis) und daneben beträchtliche Mengen Neutralester entstehen.

Einwirkung von Natriummethylat auf Camphersäureanhydrid. In 30 ccm absol. Methylalkohol wurden 2,13 g Na unter Einleiten von Wasserstoff gel., der Methylalkohol abdestilliert, der Rückstand auf 200° erhitzt und nach dem Erkalten mit $17^1/_4$ g Camphersäureanhydrid und 250 ccm Bzl. (über Na getrocknet) versetzt. Das Gemisch wurde an 5 Tagen im ganzen 18 Stdn. lang gekocht. Die Unters. der Reaktionsprodd. ergab, daſs 5,03 g Camphersäureanhydrid unverändert geblieben waren, und daſs neben wenig Camphers. Orthoesters. und Alloesters. entstanden waren.

Nach dem früher (Monatshefte f. Chemie **16.** 141; C. **95.** I. 875) aufgestellten Satz, daſs bei der Einw. von Halogenalkylen auf saure Salze von as. Dicarbonss. das stärkere Carboxyl (das elektrolytisch dissociierbarere) esterifiziert wird, hätte man, da in den Orthoestern der Camphers. das stärkere Carboxyl esterifiziert ist, bei der Einw. von CH_3J auf saures Kaliumcamphorat die B. von Orthoestersäure erwarten sollen. Es wurde aber das Entstehen beider SS. beobachtet. Doch wird durch diese Beobachtung obige Regel noch nicht widerlegt. Man muſs annehmen, daſs bei der Camphers. die beiden COOH-Gruppen sich bezüglich ihrer elektrolytischen Dissociierbarkeit nicht viel unterscheiden (vgl. l. c.). Es ist daher nicht auffallend, daſs beide Ester entstehen. Die Rk. verläuft auch nicht glatt, denn es entstehen ja auch Neutralester.

Für die Einw. von Alkoholen auf Säureanhydride wurde vom Vf. früher (l. c. u. Monatshefte f. Chemie **18.** 631; C. **98.** I. 171) die Regel aufgestellt, daſs hierbei das stärkere Carboxyl esterifiziert wird. Es wurde damals auch die Vermutung ausgesprochen, daſs bei Anwendung von Natriumalkylaten das schwächere Carboxyl esterifiziert würde. Wie früher (Monatshefte f. Chemie **18.** 420; C. **97.** II. 729) gezeigt wurde, giebt in der That Hemipinsäureanhydrid mit Alkoholen überwiegend α-Esterss., mit Natriummethylat um so mehr β-Esters., je sorgfältiger die Ggw. von A. vermieden wird. Das Gleiche ist durch obige Verss. nun für Camphersäureanhydrid festgestellt. Denn nach Brühl und Braunschweig (Ber. Dtsch. chem.

Ges. **26.** 286; C. **93.** I. 608) giebt Camphersäureanhydrid mit Alkoholen nur Orthoesterss. (Monatshefte f. Chemie **20.** 685—97. 9/10. [6/7.*] Wien. Univ.-Lab.) Hesse.

Paul Murrill, *Haloide und Perhaloide der Pikoline.* Normale Jodide: *α-Pikolinmethyljodid*, $C_5H_4(CH_3)N \cdot CH_3J$, wurde nach dem Verfahren von Ramsay (Philos. Mag. [5] **2.** 277) dargestellt. Lange, weifse Nadeln aus A., F. 224°. Die isomeren *β*- u. *γ*-Verbb. wurden nicht rein erhalten; ein Gemisch der *α*- u. *γ*-Verb. besafs den F. 183°, ein solches der *α*- u. *β*-Verb. wurde als Öl erhalten. — *α-Pikolinäthyljodid*, $C_6H_7N \cdot C_2H_5J$. Die Darst. dieser und der folgenden Verbb. erfolgt, soweit nichts anderes angegeben, durch zweistündiges Erhitzen der Komponenten am Rückflufskühler. Farblose oder schwach gelbe, grofse, gefiederte Platten aus A. unter Zusatz von Ä., F. 123°. — *Pikolinpropyljodid*, $C_6H_7N \cdot C_3H_7J$, gelbliche Nadeln aus absol. A., F. 77°. — *Pikolinisopropyljodid*, Nadeln, F. 142°. — *Pikolinbutyljodid*, $C_6H_7N \cdot C_4H_9J$, strohgelbe Krystalle aus absol. A., F. 98°. — *Pikolinisobutyljodid*, dargestellt durch sechsstündiges Erhitzen der Komponenten auf 100° oder durch Stehenlassen des Gemisches während 2 Wochen bei Zimmertemperatur. Hellgelber, stark hygroskopischer Sirup, der bei —15° nicht fest wird und beim Erhitzen über 100° sich zu Hydrojodid zers. — *Pikolinsekundärbutyljodid*, dargestellt wie die vorhergehende Verb., lichtgelber Sirup, der bei 0° krystallinisch erstarrt (dargestellt bei Zimmertemperatur) oder eine strohgelbe, krystallinische M. (dargestellt bei 100°), unbeständig, zersetzt sich bereits im Exsikkator. — Tertiäres Butyljodid und Pikolin: Pikolin reagiert bei 100° mit tertiärem Butyljodid in derselben Weise, wie Pyridin unter Entw. von Isobutylen und B. von HJ. — *Pikolinisoamyljodid*, $C_6H_7N \cdot C_5H_{11}J$, strohgelbe, würfelförmige Krystalle aus absol. A., F. 120°, wird beim Aufbewahren braun. — *Pikolinallyljodid*, $C_6H_7N \cdot C_3H_5J$, entsteht aus den Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur als strohgelber Sirup, der bei 0° erstarrt und aus h. absol. A. in durchsichtigen, fast farblosen Würfeln, F. 70°, krystallisiert. — *Pikolinhydrojodid*, $C_6H_7N \cdot HJ$, durch Einleiten von HJ in durch eine Kältemischung abgekühltes Pikolin oder durch Zusatz rauchender HJ (D. 1,96) zu abgekühltem Pikolin; weifse, schneeige, ziemlich unbeständige Masse.

Perjodide: Dargestellt wurden in üblicher Weise die folgenden Körper: *Pikolinjodhydratperjodid*, $C_6H_7N \cdot HJ \cdot J$, dunkelbraune, harte Prismen, F. 95° unscharf. — *Pikolinjodhydratdijodid*, $C_6H_7N \cdot HJ \cdot J_2$, dunkelbraune Oktaeder, F. 44°. — *Pikolinjodhydrattetrajodid*, $C_6H_7N \cdot HJ \cdot J_4$, dickes, grünlich schwarzes Öl, das bei —25° nicht fest wird. — *α-Pikolinmethyltrijodid*, $C_6H_7N \cdot CH_3J \cdot J_2$, blauschwarze, gefiederte Blättchen, F. 134°. — *β-Pikolinmethyltrijodid*, hellbraune, gefiederte Blättchen, F. 36°. — *γ-Pikolinmethyltrijodid*, hellgelbe, hexagonale Platten, F. 101°. — *α-Pikolinmethylpentajodid*, $C_6H_7N \cdot CH_3J \cdot J_4$, flache, blauschwarze Nadeln, F. 60°. — *β-Pikolinmethylpentajodid*, braunschwarzes Öl, das bei —25° nicht fest wird. — *γ-Pikolinmethylpentajodid*, schlanke, stahlblaue Nadeln, F. 63°. — *α-Pikolinmethylheptjodid*, $C_6H_7N \cdot CH_3J \cdot J_6$, dunkelgrüne, gefiederte Blättchen, F. 57°. — *γ-Pikolinmethylheptjodid*, kleine, flache, dunkelgrüne Nadeln, F. 81,5°. — *α-Pikolinäthyltrijodid*, $C_6H_7N \cdot C_2H_5J \cdot J_2$, dunkelbraunes Öl, bleibt bei —25° flüssig. — *α-Pikolinäthylpentajodid*, $C_6H_7N \cdot C_2H_5J \cdot J_4$, grünschwarzes Öl, bleibt bei —25° flüssig. — *Pikolinpropyltrijodid*, $C_6H_7N \cdot C_3H_7J \cdot J_2$, feine, braune Nadeln, F. 16°. — *Pikolinpropylpentajodid*, $C_6H_7N \cdot C_3H_7J \cdot J_4$, grünschwarzes Öl, bei —25° nicht fest werdend. — *Pikolinisopropyldijodid*, $C_6H_7N \cdot C_3H_7J \cdot J$, hellbraune Würfel, F. 106°, sehr unbeständig. — *Pikolinisopropyltrijodid*, $C_6H_7N \cdot C_3H_7J \cdot J_2$, hellbraune, lange, seidenglänzende Nadeln, F. 60°. — *Pikolinisopropylpentajodid*, $C_6H_7N \cdot C_3H_7J \cdot J_4$, grünlich schwarzes Öl, flüssig bei —25°. — *Pikolinbutyltrijodid*, $C_6H_7N \cdot C_4H_9J \cdot J_2$, hellbraune, lange, flache Nadeln, F. 33°. — *Pikolinbutylpentajodid*, $C_6H_7N \cdot C_4H_9J \cdot J_4$, dunkelbraunes Öl, wird bei —20° nicht fest. — *Pikolinisobutyltrijodid*, $C_6H_7N \cdot C_4H_9J \cdot J_2$, dunkelbraunes Öl, wird bei —15° nicht

fest. — *Pikolinisobutylpentajodid*, $C_6H_7N \cdot C_4H_9J \cdot J_4$, braunschwarzes Öl, bei —20° nicht fest werdend. — *Pikolinsekundärbutyltrijodid*, $C_6H_7N \cdot C_4H_9J \cdot J_2$, braunes Öl, wird bei 0° nicht fest. — *Pikolinsekundärbutylpentajodid*, $C_6H_7N \cdot C_4H_9J \cdot J_4$, desgl. — *Pikolinisoamyldijodid*, $C_6H_7N \cdot C_5H_{11}J \cdot J$, hellbraune Blättchen, F. 96°. — *Pikolinisoamyltrijodid*, $C_6H_7N \cdot C_5H_{11}J \cdot J_2$, hellbraune Blättchen, F. 22°. — *Pikolinisoamylpentajodid*, $C_6H_7N \cdot C_5H_{11}J \cdot J_4$, braunschwarzes Öl, wird bei —25° nicht fest. — *Pikolinallyltrijodid*, $C_6H_7N \cdot C_3H_5J \cdot J_2$, rotbraune Nadeln, F. 62°. — *Pikolinallylpentajodid*, $C_6H_7N \cdot C_3H_5J \cdot J_4$, grünschwarzes Öl, wird bei —25° nicht fest.

Normale Chloride: *Pikolinhydrochlorid*, $C_6H_7N \cdot HCl \cdot \frac{1}{2}H_2O$, aus den Komponenten, weiße, beständige, sehr zerfließliche Krystalle, die unter Verlust des Krystallwassers, im übrigen aber unzers. destillieren und sublimieren. F. des wasserhaltigen Salzes ungefähr 200°, des wasserfreien ungefähr 80°. — *α-Pikolinmethylchlorid*, $C_6H_7N \cdot CH_3Cl \cdot H_2O$, dargestellt nach den Angaben von Ramsay, weiße, sehr zerfließliche Krystalle aus A., F. ungefähr 70°.

Normale Bromide: *Pikolinhydrobromid*, $C_6H_7N \cdot HBr$, durch Einleiten von trockenem HBr in Pikolin, sehr zerfließliche, weiße Krystalle aus absol. A., F. 187°, Kp. 306° ohne Zers. — *Pikolinmethylbromid*, $C_6H_7N \cdot CH_3Br$, durch Einleiten von Methylbromid in Pikolin, lange, farblose, allmählich rosa werdende Nadeln aus absol. A., F. 217°. — *Pikolinäthylbromid*, $C_6H_7N \cdot C_2H_5Br$, durch Erhitzen der Komponenten am Rückflußkühler, durchsichtige, farblose, etwas zerfließliche Krystalle aus absol. A., F. 97°.

Perbromide: *Pikolinbromhydratperbromid*, $C_6H_7N \cdot HBr \cdot Br$, rote, rhomboedrische Krystalle, F. 76°. — *Pikolinbromhydratdibromid*, $C_6H_7N \cdot HBr \cdot Br_2$, durchsichtiges, tiefrotes Öl, wird bei —15° nicht fest. — *α-Pikolinmethyltribromid*, $C_6H_7N \cdot CH_3Br \cdot Br_2$, orangegelbe Blättchen aus A., F. 111°. — *Pikolinäthyltribromid*, $C_6H_7N \cdot C_2H_5Br \cdot Br_2$, tiefrotes, durchsichtiges Öl, das in einer Kältemischung nicht erstarrt.

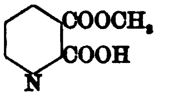
Jodobromide: *Pikolinhydrojodidbromid*, $C_6H_7N \cdot HJ \cdot Br$, dunkelrote Krystalle, F. 68°. — *Pikolinhydrojodiddibromid*, $C_6H_7N \cdot HJ \cdot Br_2$, dunkelrote Krystalle, F. 58°. — *α-Pikolinmethyljodiddibromid*, $C_6H_7N \cdot CH_3J \cdot Br_2$, schlanke, orangerote Nadeln aus A., F. 121,5°. — *α-Pikolinmethyljodidjodobromid*, $C_6H_7N \cdot CH_3J \cdot JBr$, rötlichbraune, verschlungene Nadeln, F. 113°. — *Pikolinallyljodiddibromid*, $C_6H_7N \cdot C_3H_5J \cdot Br_2$, orangegelbe, vollkommen beständige, geruchlose Blättchen, F. 84°.

Aminperhaloide: Das Pikolindibromid, $C_6H_7N \cdot Br_2$, und das Pikolinjodochlorid, $C_6H_7N \cdot JCl$, wurden bereits von Ramsay beschrieben. Die Reindarst. eines Pikolinperjodids, $C_6H_7N \cdot J_x$, gelang dem Vf. nicht. — Vf. knüpft an die experimentellen Daten eine Reihe allgemeiner theoretischer Betrachtungen u. giebt zum Schluß eine Beschreibung der bei der Analyse dieser Haloide u. Perhaloide zur Anwendung gelangten Methoden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 828—54. Oktober. [9/6.] Chem. Lab. Ann Arbor d. Univ. v. Michigan.) Düsterbehn.

Hugo Ludwig Fulda, *Zur Kenntnis der Benzoylpyridincarbonsäuren.* Vf. hat festgestellt, ob die von Freund (Monatshefte f. Chemie **18**. 447; C. **97**. II. 768) u. Jeiteles (Monatshefte f. Chemie **17**. 515; C. **96**. II. 734) gewonnenen Oxime mit übereinstimmenden Eigenschaften wirklich identisch sind, und ob beiden die Formel eines β-Phenylpyridylketons zukommt. Die von Freund bei der Darst. des Ketons und Oxims gemachten Beobachtungen wurden bestätigt. Das Kondensationsprodukt von Cinchomeronsäureanhydrid und Bzl. spaltet bei 260° CO_2 ab, bei 300° destilliert das Keton, F. 63—65°, über, welches ein Oxim vom F. 163—164° lieferte. Bei der Umlagerung dieses Oxims in das niedriger schmelzende wurde nur ein Gemenge, welches zwischen 140 u. 164° schmolz. erhalten. — Das Keton von Jeiteles konnte nicht fest erhalten werden. — Zur Feststellung der Konstitution der Freund'schen Ketons. wurde der von Bernthsen und Mettegang (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**.

1209; C. **87**. 797) vorgezeichnete Weg der Oxydation vorgenommen. Bei der Oxydation mit 4%ig. $KMnO_4$ wurde *Isonikotinsäure* erhalten. Man mufs daraus folgern, dafs das Kondensationsprod. von Cinchomeronsäure und Bzl. nicht der Annahme von Freund entsprechend eine β-Benzoylisonikotins., sondern der Philips'schen Formel entsprechend eine γ-Benzoylnikotins. ist. (Monatshefte f. Chemie **20**. 762—65. 9/10. [13/7.*] Prag. Univ.-Lab.) Hesse.

Alfred Kirpal, *Über die Ester der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure.* Die früher (Monatshefte f. Chemie **18**. 461; C. **97**. II. 972) vorgenommenen Unterss. über die Leitfähigkeit der Ester der Papaverins. standen nicht in Übereinstimmung mit der Annahme, dafs bei Einw. von Methylalkohol auf Papaverinsäureanhydrid die stärkere Carboxylgruppe esterifiziert wird (vergl. auch Wegscheider, Monatshefte f. Chemie **18**. 631; C. **98**. I. 171). Vf. hat daher andere stickstoffhaltige Polycarbonsäuren auf Esterbildung und Leitfähigkeit untersucht. Werden 3 g Chinolinsäureanhydrid mit 8 g Methylalkohol und wenigen Tropfen Essigsäureanhydrid 4 Stdn. gekocht, so entsteht *Chinolinsäure-β-methylester*, $C_7H_4NO_3 \cdot OCH_3$, rhomboedrische Krystalle, F. 123° (aus Essigäther), ll. in A. und h. W., krystallisiert aus letzterem mit 1 Mol. Krystallwasser, l. in Bzl., Ä., Chlf. Beim Kochen mit A. und einigen Tropfen H_2SO_4 entstand der neutrale Ester. Beim Erhitzen auf 130° wurde unter Abspaltung von CO_2 *Nikotinsäuremethylester* erhalten. Dem Ester kommt also die nebenstehende Formel zu. Im Verhalten der Lsgg. des Esters in NH_3 gegen Metallsalzlsgg. zeigt der Chinolinsäure-β-methylester grofse Ähnlichkeit mit Pikolinsäure.



Bei Behandlung von Papaverinsäureanhydrid mit A. wird nach Goldschmiedt und Kirpal (Monatshefte f. Chemie **17**. 497; C. **96**. II. 739) diejenige COOH-Gruppe esterifiziert, welche dem N des Pyridinringes am nächsten steht, also das entgegengesetzte wie bei der Chinolinsäure. Dem Satze von Wegscheider (l. c.) entsprechend mufs das dem N näher stehende Carboxyl der Papaverins. also das stärkere sein. Der Einflufs der negativen Gruppe scheint bei der Papaverinsäure also stärker zu sein, als derjenige des Stickstoffs. Die Bestimmung der Leitfähigkeit der sauren Ester der Papaverins. ist mit der Wegscheider'schen Regel nicht im Einklang.

Der grofse Einflufs der negativen Gruppe auf die COOH-Gruppen der Papaverins. ergiebt sich auch aus der leichten B. der isomeren Ester. Weder bei der Chinolins., noch bei der Cinchonins. gelang dagegen die Darst. der isomeren Ester. — Auch die Einw. von Natriummethylat auf Chinolinsäureanhydrid führte nicht zu dem erwarteten α-Chinolinsäureester, sondern zu Chinolinsäure-β-methylester. — *Chinolinsäure-β-äthylester*, $C_7H_4NO_3(OC_2H_5)$, entsteht gleichfalls beim Kochen eines Gemisches von Chinolins. und Essigsäureanhydrid mit Äthylalkohol, Blättchen, F. 132°, krystallisiert aus W. mit 1 Mol. Krystallwasser.

Cinchomeronsäureester. Durch Kochen von Cinchomeronsäure mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid und nochmaliges Kochen mit Methylalkohol wird *Cinchomeronsäuremethylester*, $C_7H_4NO_3(OCH_3)$, weifse Nadeln, F. 172°, erhalten [also 20° höher, als der F. des von Goldschmiedt und Strache (Monatshefte f. Chemie **10**. 157; **11**. 137; C. **89**. II. 87) beschriebenen Esters. Wahrscheinlich krystallisiert dieser Ester dimorph]. Der Ester bildet beim Erhitzen unter Abspaltung von CO_2 Pyridin. Wahrscheinlich ist bei diesem Ester das in γ-Stellung befindliche Carboxyl esterifiziert. Der Cinchomeronsäureester giebt in ammoniakal. Lsg. mit Metallsalzlsgg. ähnliche Ndd., wie Nikotinsäure. — *Cinchomeronsäuredimethylester*, $C_7H_4NO_2(OCH_3)_2$ (Formel $C_7H_4NO_2(OCH_3)_2$! Der Ref.), durch Einleiten von HCl in die methylalkoh. Lsg. der S. dargestellt, ist ein gelbliches, im Vakuum unzers. sd. Öl. — Chlorhydrat,

$C_7H_4NO_3(OCH_3)_2 \cdot HCl$, F. 141°. (Monatshefte f. Chemie **20**. 766—78. 9/10. [13/7.*] Prag. Univ.-Lab.) HESSE.

A. P. N. Franchimont, *Über das Plumierid.* (I. Mitteilung.) (Vgl. E. MERCK: „Über einen krystallisierten Bitterstoff aus Plumiera acutifolia", Bericht über **1895**; C. **96**. I. 561, u. W. G. BOORSMA, Communications du Jardin Botanique de Buitenzorg, **1894**.) Bei einer eingehenden Unters. erwies sich das *Plumierid* von BOORSMA identisch mit dem von MERCK, F. 153°, und die von diesen Autoren hervorgehobenen Differenzen der FF. ihrer Präparate erklären sich durch den verschiedenen Wassergehalt derselben. Wasserfrei schm. das Plumierid nicht; beim Erhitzen mit 5%ig. HCl liefert es Glukose, ist daher ein Glukosid. Einw. von Alkali auf Plumierid führt zur *Plumieridinsäure*, die noch ein Glukosid ist, aber keinen bitteren Geschmack mehr hat, Salze giebt, über 200° sich zers., ohne zu schmelzen, wl. in k. W., fast unl. in sd. A., Ä., Chlf., ist. $[\alpha]_D^{20}$ für Plumierid —106,64°, für die Plumieridins. etwa —124°. — Die Frage, ob das Plumierid auch mit dem *Agoniadin* aus der Rinde von Plumiera lancifolia von PECKOLT (1870) identisch ist, hat Vf. bisher noch nicht entscheiden können, doch denkt Vf. seine Verss. über diese Körper fortzusetzen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 334—50. 7/10. [Juli.] Leiden.) ROTH.

A. Piccinini, *Über ein flüssiges Alkaloid, enthalten in der Granatwurzelrinde.* Bei der Darst. von Methylgranatonin (Pseudopelletierin) hinterbleibt beim Umkrystallisieren aus PAe. eine ölige M., aus der Vf. ein flüssiges Alkaloid von der Zus. $C_9H_{17}ON$ gewann, dafs sich von dem Methylpelletierin von TANRET (C. r. de l'Acad. des sciences **90**. 694) durch seine Mischbarkeit mit Wasser unterschied. Es ist ein tertiäres Alkaloid mit Ketoncharakter, und ist es vielleicht als ein Kernhomologes des *Hygrins* von LIEBERMANN und CYBULSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 578; C. **95**. I. 1030) zu betrachten.

Experimenteller Teil. Aus den Mutterlaugen des Methylgranatonins wurde durch Dest. bei 28 mm Druck eine Fraktion von 100—120° aufgefangen, die, über das Pikrat gereinigt, ein farbloses, stark alkal. *Öl*, $C_9H_{17}ON$, Kp_{26}. 114—117°, lieferte. Pikrat, $C_{15}H_{20}O_8N_4$, F. 152—153°, l. in sd. A. Goldsalz, $C_9H_{17}ON \cdot HAuCl_4$, F. 115 bis 117°. Die wss. Lsg. der Base giebt mit Phosphormolybdänsäure einen käsigen, schwefelgelben, mit Tannin einen käsigen, weifsen Nd. Die salzsaure Lsg. der Base giebt auch mit Kaliquecksilber-, Kalikadmium- u. Kaliwismutjodid charakteristische gelbe Ndd. — *Semicarbazon der Base*, $C_8H_{14}ON \cdot CH_3$ erhält man in Form seines Chlorhydrats, $C_{10}H_{20}ON_4 \cdot HCl$, aus verd. A. Nadeln, F. 208° unter Zers., sll. in W., unl. in absol. A., durch Einw. von 2 g Semicarbazidchlorhydrat, gel. in 6 ccm W. + 2 g Kaliacetat, gelöst in 16 ccm A. (nachdem diese Lsg. filtriert worden) auf 1,5 g des Alkaloids in 2 ccm A. Das freie Semicarbazon, $C_{10}H_{20}ON_4$, aus sd. W. farblose Krystalle, F. 169°, l. in sd. W. u. A., unl. in Ä., gewinnt man aus seinem Chlorhydrat durch Zers. desselben mittels KOH. Seine salzsaure Lsg. giebt mit Goldchlorid einen öligen Nd.

Einwirkung von Hydroxylamin auf das Alkaloid, $C_8H_{14}O \cdot NCH_3$, lieferte ein öliges Prod., das FEHLING'sche Lsg. energisch reduziert, jedoch keine krystallisierenden beständigen Salze bildete u. daher nicht weiter untersucht wurde. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. II. 176—80. 6/10. [August.] Allgem.-chem. Univ.-Institut Bologna.) ROTH.

Schimmel & Co., *Ätherische Öle. Citronellöl.* Man unterscheidet im Handel bekanntlich zwei Sorten Citronellöl (vgl. Bericht Okt. **1898**; C. **98**. II. 984), welche in ihren physikalischen Eigenschaften und chemischen Zus. nicht unwesentlich verschieden sind. Die gewöhnliche, geraniol- und citronellalärmere Sorte wird „Lana Batu", die feinere, an acetylierbaren Bestandteilen reichere „Maha pangiri" genannt.

Die Unters. eines größeren Quantums „Lana-Batuöles" (D^{15}. 0,908, α = —9° 36', Gehalt an Geraniol u. Citronellal = 61,1%), welches zu diesem Zwecke vorher mit alkoh. KOH verseift und mit Dampf fraktioniert worden war, ergab, daß dasselbe außer Camphen, Dipenten und *Limonen*, welche durch fraktionierte Dest. der Vorläufe gewonnen wurden, noch zwei *Sesquiterpene* enthält, welche nur schwierig von einander getrennt werden können. Das eine Sesquiterpen zeigte das auffallend niedrige D^{15}. 0,8643, opt. Drehung = +1° 28', Kp_{15} 157°, Kp. 260—270° (Zers.), Brechungsindex 1,518 49 bei 15°. Es neigt sehr zur Verharzung (diese Eigenschaft ist auch die Veranlassung, daß viele Citronellöle wohl in wenig 80%ig. A. klar löslich sind, jedoch mit 4 und mehr Teilen 80%ig. A. sich trüben, ohne verfälscht zu sein). Das andere schwerere Sesquiterpen hatte D^{15}. 0,912, optische Drehung = +5° 50', Kp_{760}. 272—275°, Kp_{15}. 170—172°. Außer Geraniol, welches aus den verseiften Hauptfraktionen des Öles durch Behandlung mit $CaCl_2$ und Phtalsäureanhydrid (STEPHAN, S. 667) abgeschieden wurde, enthielt das Öl Spuren von Linalool und ca. 1% Borneol, welches durch Erhitzen der vom Geraniol befreiten Fraktionen mit Benzoësäureanhydrid und Trennung des sehr schwer flüchtigen Benzoësäurebornylesters von den nicht esterifizierten Anteilen durch Dest. mit Dampf isoliert wurde. Citronellol konnte nicht nachgewiesen werden. *Methyleugenol* wurde schließlich annähernd rein durch wiederholtes Ausschütteln der höheren sesquiterpenhaltigen Fraktionen mit 10 Vol. 60%ig. A. gewonnen.

Quantitative Geraniolbestimmung im Citronellöl. Durch die bekannte Methode der Acetylierung u. Verseifung des rohen Citronellöles werden die beiden wichtigsten Bestandteile des Öles, Geraniol und Citronellal, zusammen bestimmt, indem letzteres in Isopulegolacetat umgewandelt wird. Um Geraniol allein zu bestimmen, werden 2 g des zu untersuchenden Öles mit 2 g Phtalsäureanhydrid und 2 g Bzl. 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt und das Ganze nach dem Erkalten mit 60 ccm $^1/_2$ n. Kalilauge 10 Min. geschüttelt. Nach dieser Zeit ist alles Anhydrid in neutrales phtalsaures Kali und der saure Geraniolester in sein Kalisalz übergeführt worden. Das überschüssige KOH wird nun mit $^1/_2$ n. H_2SO_4 zurücktitriert. Zieht man von der Menge Alkali, die dem angewandten Phtalsäureanhydrid entspricht, das mit H_2SO_4 ermittelte verbrauchte KOH ab, so erfährt man aus der Differenz, wieviel Alkali dem an Phtals. gegangenen Geraniol äquivalent ist, woraus der Prozentgehalt des Geraniols berechnet werden kann. Das so untersuchte Citronellöl enthielt 33% Geraniol, 28% Citronellal und 8% Methyleugenol (letzteres durch die ZEISEL'sche Methoxylbestimmungsmethode ermittelt).

Kümmelöl. Das Destillationswasser enthält Methylalkohol und *Furfurol.* Die stets (auch beim Nelkenöl) zu beobachtende gelbe Färbung des CH_3OH scheint auf der Ggw. von Diacetyl, $CH_3CO \cdot COCH_3$, zu beruhen.

Moschuskörneröl. Das Destillationswasser enthält gleichfalls Furfurol.

Nigellaöl. Durch Ausschütteln mit Weins. und Zers. des weinsauren Salzes mit Soda wurden ca. 9% *Damascenin* (vgl. POMMEREHNE, S. 669) aus dem Öle extrahiert. Die blau fluoreszierende, in der Kälte erstarrende Base hatte einen Kp_{10}. 157° und eine Verseifungszahl 277,4 (auf $C_{10}H_{13}NO_3$ berechnet 286,6). Aus der Verseifungslauge ließ sich eine fluoreszierende, in Prismen (aus Ä.) krystallisierende und in W. ll. S. isolieren, welche wahrscheinlich eine Amidos. ist und ein wl. Platinsalz giebt. Die Ggw. von OCH_3-Gruppen im Damascenin wurde bestätigt.

Senföl. GADAMER's Forderung (S. 457), zu pharmazeutischen Zwecken ein rektifiziertes, bezw. fraktioniertes Senföl mit 30% S-Gehalt zu verwenden, steht mit den Anforderungen des D. A.-B., welches nur ein durch Dest. von Senfsamen gewonnenes Öl vorschreibt, nicht im Einklang und würde das Prod. unnötig verteuern. Bei der Schwefelbestimmung ist zu berücksichtigen, daß Senföl stets etwas CS_2 enthält, so

dafs der gefundene S-Gehalt nicht ohne weiteres den Gehalt von Isosulfocyanallyl angiebt.

Öl von Viola tricolor. Die frische blühende Pflanze mit Wurzel gab bei der Dest. 0,008 59%₀ äth. Öl, welches hauptsächlich aus *Salicylsäuremethylester* besteht. (Geschäftsbericht Oktober **1899**.) v. SODEN.

Max Bamberger und **Anton Landsiedl**, *Zur Kenntnis der Überwallungsharze.* V. Abhandlung. *Die Isomerisation des Lariciresinols.* Wird das Lariciresinol in Amylalkohol gel., die Lsg. mit Na versetzt und 8 Stdn. gekocht, so verwandelt es sich in einen isomeren Körper vom F. 95—97°, welcher mit dem früher (S. 779) durch Verseifen der Acetylderivate des Lariciresinols gewonnenen Prod. identisch ist. Das *Isolariciresinol*, $C_{17}H_{16}O_4(OCH_3)_2$, ist ll. in A. und kann aus dieser Lsg. durch PAe. gefällt werden, zers. bei 115—120° unter Gasbildung. Kocht man Isolariciresinol mit Bzl., so verwandelt es sich in eine isomere *Verbindung*, $C_{19}H_{22}O_6$, feine Nadeln, F. 152—155°, welche beim Umkrystallisieren aus A. oder aus A. + PAe. wieder Isolariciresinol vom F. 95° liefert. Vermischt man Isolariciresinol mit Spuren der Verb. vom F. 152°, so wird ersteres in das höher schm. Prod. verwandelt. Die beiden Verbb. sind wahrscheinlich physikalisch isomer. — Beim Acetylieren von Isolariciresinol erhält man stets *Tetraacetyllariciresinol*, F. 160°.

Isolariciresinoldimethyläther, $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3)_2(OH)_2$, schöne Nadeln, F. 165°, auch im äufseren Ansehen verschieden von Lariciresinoldimethyläther (S. 779). — Bei Einw. von C_2H_5J auf Isolariciresinol entstehen schöne Nadeln vom F. 169°, welche anscheinend mit *Diäthyllariciresinol* identisch sind. (Monatshefte f. Chemie **20**. 755—61. 9/10. [13/7.*] Wien. Techn. Hochsch.) HESSE.

Physiologische Chemie.

Gino Pollacci, *Über die Gegenwart von Formaldehyd in den Pflanzen.* (Vorläufige Mitteilung.) Blätter von Pflanzen, die im Lichte standen, hat Vf. nach dem Zerstofsen mit chemisch reinem W. destilliert, und gelang es ihm, im ersten Teile dieses Destillats Formaldehyd mittels Violettfärbung auf Zusatz des Reagenzes: Codeïn + konz. H_2SO_4 nachzuweisen. Dieses Reagens erwies sich äufserst empfindlich für Formaldehyd, insbesondere für sein Polymeres, Paraformaldehyd (?), das beim Verdunsten der wss. Lsg. des Formaldehyds entsteht. Andere Aldehyde, wie Acet-, Propyl-, Butyl-, Valer-, Benzaldehyd, geben mit Codeïn + H_2SO_4 eine gelbe, Vanillin und Aceton eine Grünfärbung. Auch liefert kein anderer Aldehyd unter denen, die möglicherweise in den Pflanzen vorkommen können, beim langsamen Verdunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur ein festes, weifses Polymeres, wie Vf. es beim Formaldehyd, resp. bei dem durch Dest. aus den Pflanzenblättern isolierten Aldehyd beobachtete. Neben Codeïn + H_2SO_4 benutzte Vf. noch als Reagens zum Nachweis des Formaldehyds in den Pflanzen:

a. Eine wss. Lsg. von Anilin, die bei Ggw. von Formaldehyd einen weifsen Nd. erzeugt.

b. Fügt man zu verd. Benzophenol vom Formaldehyd haltigen Destillat u. dann 94%ig. H_2SO_4, so erscheint an der Berührungsstelle der beiden Schichten ein roter Ring.

c. Setzt man einen Zweig mit grünen Blättern, die dem Sonnenlicht ausgesetzt gewesen, in ein Gefäfs, enthaltend eine wss., durch schweflige S. entfärbte Fuchsinlsg., so nehmen nach einiger Zeit die Blätter eine violettrote Färbung an, während die Fl. selbst farblos bleibt. Rosanilin würde mit SO_2 farbloses Rosanilindisulfit geben, das mit CH_2O sich ebenfalls violett färbt.

d. Ammoniakalische $AgNO_3$-Lsgg. wurden von dem Destillat reduziert.

e. NESSLER'sches Reagenspapier wurde, wie bei der Einw. von CH_2O, durch das Destillat geschwärzt und

f. erzeugte auch Methylphenylhydrazin im Destillat einen weifsen, für Formaldehyd charakteristischen, Nd.

Durch seine Verss. glaubt Vf. mit Bestimmtheit den bisher fehlenden Beweis vom V. des Formaldehyds in den grünen Teilen der Pflanze erbracht zu haben. (Boll. Chim. Farm. **38**. 601—3. Sept. [Juli.] Botan. Univ.-Inst. Pavia.) ROTH.

John J. Abel, *Über den blutdruckerregenden Bestandteil der Nebenniere, das Epinephrin.* Aus den wss. Nebennierenextrakten läfst sich die blutdrucksteigernde Substanz, das Epinephrin, durch Benzoylierung vollständig entfernen. Nach den Analysen der nicht krystallinischen Benzoylverb. kommt dieser die Zus. $C_{17}H_{14}NO_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ zu. Durch Zers. der Benzoylverb. im Autoklaven bei 3—5 Atmosphären Druck mit 1—2%ig. Schwefels. wird eine sehr wirksame Lsg. erhalten, welche die Rosark. mit Jod und nachherigem Ammoniakzusatz giebt. Aus dieser Lsg. wird das Epinephrin durch sehr verd. Ammoniak als flockiger, voluminöser Nd. gefällt. Getrocknet ist es ein schwach graues Pulver, fast unl. in W., ll. in verd. Mineralss., Eg., Essigsäureanhydrid, giebt aber nicht mehr die Rosareaktion mit Jod und Ammoniak und ist fast unwirksam. Aus der Lsg. des frisch gefällten Epinephrins in 2%ig. warmer Schwefels. fällt Natriumpikrat das *Pikrat* als bräunliche, harzige Masse. Durch Lösen in Essigester und Fällen mit Ä. wird dieses als sandiges, aus mikr. Sphärokrystallen bestehendes Pulver erhalten. Es ist ll. in A., Essigester, Chlf., Methylal, Acetal und Amylenhydrat, unl. oder swl. in Ä., PAe., Bzl. Zus. $C_{17}H_{15}NO_4 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Die freie Base, $C_{17}H_{15}NO_4$, wird aus dem Pikrat aschefrei erhalten. — Epinephrindisulfat, $C_{17}H_{15}NO_4 \cdot H_2SO_4$, kleine Prismen, swl. in W.

Physiologisch wirksames Pikrat wird erhalten, wenn zu der Lsg. der Zersetzungsprodd. der Benzoylverb. direkt Natriumpikrat gegeben wird. Aus diesem Pikrate läfst sich auch ein wirksames Disulfat und ein wirksames Chlorhydrat und Bromhydrat darstellen. — *Triacetylepinephrin*, $C_{17}H_{12}NO_4(CO \cdot CH_3)_3$, weifses, nicht krystallinisches Pulver, durch Kochen von Epinephrindisulfat mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat. Das von FÜRTH (Ztschr. physiol. Ch. **26**. 15; C. **98**. II. 1182) erhaltene Acetylderivat aus Nebennieren weicht in der Zus. wesentlich von dem Epinephrinacetat des Vf.'s ab und wird vom Vf. für ein unreines Prod. gehalten.

Die Epinephrinsalze geben folgende Rkk.: Selbst bei Spuren von Epinephrin ruft das MANDELIN'sche Reagens dunkelstahlblaue Streifen hervor, an denen ein Farbenspiel von rasch verschwindendem Violett zu Kirschrot und Rosa stattfindet, konz. Schwefels. l. Epinephrin und seine Salze mit oliven- bis schmutzigbraungrüner Farbe auf, durch ein Körnchen Kaliumpermanganat entsteht eine schöne, bläulichviolette Färbung, die bald in Indigblau übergeht. Es treten jedoch hierbei nicht, wie beim Strychnin, intermediäre Farbenübergänge auf. In Lsgg. wirksamer Epinephrinsalze giebt Jodjodkalium einen braunen, flockigen Nd., Kaliumkadmiumjodid und Kaliumquecksilberjodid weifse Ndd., Jodchlorid u. Jodtrichlorid gelblichbraunen bis braunen Nd., Kupferacetat grünlichweifsen Nd., konz. Lsgg. von Rhodanammonium und Chlorzink weifse Ndd., Platinchlorid gelben, in A. l. Nd., der sich schnell unter Ausscheidung von Platin zers., Phosphormolybdäns., Phosphorwolframs., Gerbs. weifse Ndd., Kaliumdichromat braunen, Ferrocyankalium weifsen Nd. Nicht fällt Sublimat.

Durch Einw. verd. Alkalien auf Epinephrin entsteht ein dunkles Pigment von saurem Charakter, die Epinephrins., bei der Kalischmelze bildet sich Skatol. — Die wirksamen Salze des Epinephrins schmecken schwach bitter. Die Wirksamkeit, also vor allem die blutdrucksteigernde Eigenschaft, verliert das Epinephrin beim Trocknen

Die Salze erregen zuerst und lähmen dann die Atmung durch Wirkung auf die Zentren. Erst durch gröfsere Gaben wird das Herz gelähmt. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 318—62. 5/10. [24/7.] Baltimore. Pharmakol. Inst. d. JOHNS HOPKINS University.) SIEGFRIED.

C. A. Browne jr., *Ein Beitrag zur Chemie des Butterfettes. II. Die chemische Zusammensetzung des Butterfettes.* In dem jetzt vorliegenden zweiten Teil seines Berichtes über die in der landwirtschaftlichen Versuchsstation des Staates Pennsylvania ausgeführten Unterss. von Butterfetten (vgl. S. 444) beschreibt Vf. eingehend die zur Ermittelung der chemischen Zus. des Butterfettes angestellten Verss. Der unl. Teil der Fettsäuren wurde nach der Methode von HEINTZ, durch fraktionierte Fällung, der l. Teil der Fettss. nach einem vom Vf. ausgearbeiteten Verf., das auf der verschiedenen Löslichkeit der einzelnen SS. in W. von verschiedener Temperatur beruht, in die einzelnen Glieder getrennt. Um die Schwierigkeiten, welche die Ggw. der Öls. bei der Trennung der unl. Fettss. hervorruft, möglichst zu verringern, wurde ein Butterfett zur Analyse gewählt, das eine niedrige Jodzahl (29,28) zeigte. Die Zus. des Butterfettes war die folgende:

	Säure. Prozente	Triglycerid. Prozente
Dioxystearinsäure	1,00	1,04
Ölsäure	32,50	33,95
Stearinsäure	1,83	1,91
Palmitinsäure	38,61	40,51
Myristinsäure	9,89	10,44
Laurinsäure	2,57	2,73
Caprinsäure	0,32	0,34
Caprylsäure	0,49	0,53
Capronsäure	2,09	2,32
Buttersäure	5,45	6,23

Bezüglich der Existenz komplexer Glyceride im Butterfett äufsert sich Vf. dahin, dafs ebensowohl Grund vorhanden sei, die Ggw. einfacher Glyceride anzunehmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 807—27. Oktober. Chem. Lab. der landwirtschaftl. Versuchsstation des Pennsylvania Stat. Coll.) DÜSTERBEHN.

A. Kossel und **Fr. Kutscher**, *Über das Histidin.* I. Über das optische Drehungsvermögen des Histidins von A. KOSSEL. Das Histidin ist nicht, wie HEDIN (Ztschr. physiol. Ch. **22**. 193; C. **96**. II. 386) angiebt, optisch inaktiv, sondern als Base linksdrehend, als Chlorid rechtsdrehend. Zusatz von Salzs. zur Lsg. des Monochlorids u. Dichlorids erhöht die Drehung. Für die Base ist $[\alpha]_D$ = —39,74 für das Dichlorid bei Ggw. zweier weiterer Moleküle +6,46. Die Bestimmung der Siedepunktserhöhung in wss. Lsg. bestätigte das von HEDIN gefundene Molekulargewicht 153. — Histidin giebt mit Salpetersäure ein gut krystallisierendes Nitrat, $C_6H_9N_3O_2 \cdot 2HNO_3$, und ebenso gut krystallisierende Doppelsalze mit Platinchlorid und Silbernitrat.

II. Über Histidindichlorid von FR. KUTSCHER. Zur Darstellung des Histidindichlorids aus salzsauren Histidinverbb. werden diese in h. konz. Salzsäure, D. 1,19, gel. Die im Exsikkator ausgeschiedenen Krystalle werden noch zwei- bis dreimal in der gleichen Weise behandelt und schliefslich aus verd. Salzsäure im Exsikkator krystallisiert. F. 231—233°. Das Histidindichlorid läfst sich auch durch Ausfällen aus wenig h. konz. Salzs. durch A.-Ä. gewinnen. Nach den Bestimmungen von **Schwantke** ist das Krystallsystem des Histidindichlorids rhombisch holoedrisch. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 382—87. 5/10. Marburg. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

D. Lawrow, *Über die Spaltungsprodukte des Histons von Leukocyten.* Durch Spaltung von Histon aus Thymusdrüsen durch 20%ig. Salzsäure bei Ggw. von Zinn entstehen Lysin, Histidin u. Arginin, letzteres in gröfserer Menge als ersteres. Die Summe der drei Hexonbasen beträgt ca. 25% des Histons. Das erhaltene Histidin war optisch aktiv. Aus dem Arginin liefs sich ein Monochlorid mit einem halben Molekül Krystallwasser darstellen, das die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts drehte. Das Lysin drehte als Carbonat und als Chlorid nach rechts, wobei Ggw. von Salzs. das Drehungsvermögen erhöhte. — Eine bei 21—22° gesättigte wss. Lsg. von Lysinmonopikrat enthält 0,54% Pikrat. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 388—98. 5/10. [31/7.] Marburg. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

W. Lindemann, *Über das Fett des normalen und des fettig entarteten Herzmuskels.* Wenn die Fettdegeneration des Herzens in einem Fetttransport entgegen der Auffassung VIRCHOW's besteht, so mufs das Fett degenerierter Herzen ähnlich zusammengesetzt sein, wie das Fett der Fettdepôts desselben Individuums. Vf. hat vier pathologisch veränderte Herzen bearbeitet, die von folgenden Fällen stammten. Chronische Anämie durch Blutungen aus varikösen Venen im Ösophagus bei einem zwölfjährigen Kinde, chronische Anämie infolge von Ulcus rotundum duodeni, Herzfehler mit starker Herzhypertrophie, Anämie unbekannten Ursprungs. Es ergaben sich wesentliche Verschiedenheiten zwischen dem Degenerationsfett, normalen Herzfett und Infiltrationsfett:

	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl	REICHERT-MEISSL'sche Zahl
Degenerationsfett	18,35	257,4	108,55	23,9
Normales Herzfett. . . .	7,3	202,3	61,1	2,0
Infiltrationsfett	3,76	201,8	70,8	0,93

(Z. Biolog. **38**. 405—18.) SIEGFRIED.

Heinrich Harms, *Beitrag zur Fluorfrage der Zahn- und Knochenaschen.* Die vom Vf. untersuchten Knochen und Zähne vom Menschen und verschiedenen Tieren enthielten etwas Fluor (0,022—0,005%). Da die gefundenen Fluormengen sehr schwankten und gering sind, hält Vf. das Fluor nur für einen accessorischen Bestandteil der Zähne und Knochen und nicht zur Konstitution derselben gehörig. (Z. Biolog. **38**. 487—98. München. Pharmakol. Inst.) SIEGFRIED.

Theodor Panzer, *Über das Eierstockkolloid.* Die Gallerte bestand aus 93,1% W., 5,7% organischer Substanz und 1,2% Asche. Letztere setzte sich zusammen aus: 9,16% K, 28,24% Na, 2,12% Ca, 0,7% Mg, 39,63% Cl, 8,84% SO_4, 0,58% PO_4, 10,73% CO_2. Die mit Wasser, A. und Ä. ausgezogene Gallerte enthielt nach dem Trocknen: 50,52%, 6,26% H, 8,98% N, 0,84% S auf aschefreie Substanz berechnet. Die aus dem Kolloid durch Kochen mit verd. Schwefels. abspaltbare, reduzierende Substanz scheint weder Pentose, noch Hexose zu sein und scheint in Form einer Ätherschwefels. im Kolloid vorzukommen. Beim Kochen mit Schwefels. wurde aus dem Kolloid eine eiweifsartige Substanz gebildet, welche sich bei der Dialyse in braunen Flocken ausschied. Dieselbe gab bei der Spaltung mit Salzs. und Zinnchlorür Ammoniak, Leucin u. Huminstoffe, kein Tyrosin. (Ztschr. physiol. Ch. **28**. 363—81. 5/10. [29/7.] Wien. Lab. f. medizin. Chemie.) SIEGFRIED.

H. Winternitz, *Über die Wirkung einiger Morphinderivate auf die Atmung des Menschen.* Während die alkylierten Morphinderivate, Codeïn u. Dionin, die Atmung des Menschen fast nicht beeinflussen, beschränken die acetylierten Morphinderivate,

Heroin (Diacetylmorphin) und Monoacetylmorphin), erheblich die Atmung u. Erregbarkeit des Atemzentrums. Die Wirkung des Morphins auf die Atmung ist also durch Einführung von Alkoholradikalen abgeschwächt, durch Acetylierung verstärkt. (Therapeutische Monatshefte. September. Sep.) SIEGFRIED.

F. Fessel, *Über das Verhalten des Broms im Tierkörper.* Vf. experimentierte mit Natrium- und Kaliumbromid. Die toxische Wirkung der Bromsalze zeigte sich bei Katzen intensiver als bei Hunden. Die Ausscheidung des Broms stieg nur allmählich, bis sich der Organismus für die betreffende Gabe ins „Bromgleichgewicht“ gesetzt hatte. Die Hauptmenge des Broms fand sich im Blute, wo es offenbar teilweise die Stelle des Kochsalzes einnahm. Von den untersuchten Organen scheint nur das Gehirn Brom aufzunehmen. Ob in der Schilddrüse Brom an Stelle des Jods tritt, wodurch einige vom Vf. im Verlaufe seiner Verss. gemachte Beobachtungen erklärt wären, sollen weitere Unterss. zeigen. (Münch. med. Wchschr. **46**. 1270—73. Pharmak. Inst. Würzburg.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Lily G. Kollock, *Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen.* Vf. hat vor allem eine Anzahl der älteren elektro-analytischen Methoden, bei denen die Doppelcyanide als Elektrolyte benutzt werden, sorgfältig durchgearbeitet und die günstigsten Versuchsbedingungen in bezug auf Stromdichte, Ampèrezahl, Voltzahl u. andere Faktoren genau ermittelt. Die Arbeit erstreckt sich auf die Abscheidung des Cd, Ag, Hg und Cu, ferner auf die Trennung des Ag vom Pt, Cu, Cd, Zn, Ni, Co und Fe, des Hg vom Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Pt und Fe, und des Au vom Pd, Cu, Ni, Co, Zn und Pt. Außerdem wurde die Abscheidung des Cu aus salpeters. Lsg., des Cd aus schwefels. Lsg., des Bi aus einer Ammoniumcitrat-, Kaliumcitrat- und Citronensäurelsg., des Hg aus einer Schwefelnatriumlsg., aus salpeters. und schwefels. Lsg. und des Fe aus einer sauren Citratlsg. nachgeprüft. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 911—28. Oktober. JOHN HARRISON's Lab.) DÜSTERBEHN.

John C. Shengle u. **Edgar F. Smith**, *Die Fällung von Kupfer durch Zink.* Die Verss., Silber, bezw. Kupfer durch metallisches Cd aus ihren Salzlsgg. zu fällen, hatten ergeben, dafs das gefällte Ag und Cu jedesmal geringe Mengen Cd einschloſs. Diese Thatsache veranlaſste die Vff., auch das durch Zn gefällte Cu auf seine Reinheit zu prüfen, wobei sie in allen Fällen im Cu eine geringe Menge von Zn nachzuweisen vermochten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 932—33. Oktober. JOHN HARRISON's Lab.) DÜSTERBEHN.

F. A. Gooch u. **C. A. Peters**, *Die Bestimmung der tellurigen Säure bei Gegenwart von Haloidsalzen.* (Z. anorg. Ch. **21**. 405—10. — C. **99**. II. 790.) DÜSTERBEHN.

O. Herting, *Die brauchbaren Methoden zur Bestimmung des Schwefels im Eisen, Eisenkies, in Schlacken, Kohle, Koks, Asphalt, Kautschuk und Gasreinigungsmasse.* Alle Arbeitsweisen, den Schwefel aus Eisen durch SS. als H_2S auszutreiben, geben zu niedrige Resultate, wenn man unterläſst, vor dem Absorptionsgefäſs ein bis zur Rotglut erhitztes Verbrennungsrohr vorzuschalten. Es werden, wie PHILIPPS gezeigt hat, organische, durch H_2O_2 oder Bromsalzs. nicht oxydierbare organische Schwefelverbb., namentlich Methylsulfid frei. In einem Falle bestand der Schwefel einer Eisenprobe zu 51% aus organisch gebundenem Schwefel. Einwandfrei sind hier die Methoden von SCHULTE und von ROLLET-CAMPREDON. Sehr gut ist die Methode von BLAIR, nach welcher 5 g Eisen in Salpeters. gelöst, mit 2—5 g Kalisalpeter in einer Platinschale eingedampft und geglüht werden. Man nimmt mit W. unter Zu-

satz von etwas Soda auf, filtriert, wäscht mit sodahaltigem W. aus und bestimmt die Schwefels. im Filtrat. Auch der WIBORGH'sche Apparat giebt nicht den Gesamtschwefel.

In Eisenkies wird der Schwefel am besten nach LUNGE bestimmt, beachtenswert sind die Methoden von KÜSTER und THIEL, sowie von HEIDENREICH. Bei Kiesabbränden zieht Vf. das Deflagrationsverf., Schmelzen mit Na_2CO_3, K_2CO_3 u. KNO_3, wie es LEDEBUR für Schwefelbestimmungen in Eisenerzen empfiehlt, vor. Puddel- und Schweifsschlacken werden wie Eisenerze aufgeschlossen, Hochofenschlacken mit Bromsalzs. Von letzteren kann man 0,5 g sehr fein zerrieben mit 150 ccm w. W. übergiefsen, Stärkelsg. zugeben, mit $^1/_{10}$ n. Jodlsg. im Überschufs versetzen, unter Schwenken 20 ccm Salzs. eine Minute einwirken lassen und sofort mit Thiosulfat zurücktitrieren.

Für Kohle, Koks und Asphalt empfiehlt Vf. die Methode ESCHKA in der Verbesserung von HUNDESHAGEN (Pottasche statt Soda), für Kautschuk die Methode von UNGER, für gebrauchte Gasreinigungsmasse diejenige von WILLENZ, nach welcher das CS_2-Extrakt zu Schwefels. oxydiert wird. (Chem.-Ztg. **23**. 768—69. 20/9.) WOY.

George W. Sargent, *Die quantitative Bestimmung der Borsäure in Turmalin.* Wenn auch die Bestimmung der Bors. in Borax, l. Boraten und Mineralien, die zur Aufschliefsung nicht mit Alkalien geschmolzen werden müssen, keine grofsen Schwierigkeiten macht, gelingt sie, sobald eine Natronschmelze nötig ist, noch nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit. Vf. giebt zunächst eine chronologisch geordnete Übersicht über die zur Bestimmung der Borsäure vorgeschlagenen Methoden und berichtet sodann eingehend über die Wege, die er einschlug, um eine auf die Analyse des Turmalins anwendbare, sichere Methode aufzufinden u. Aufschlufs über die Konstitution dieses Minerals zu erhalten. Den Schlufs der Abhandlung bildet eine Zusammenstellung der einschlägigen Litteratur. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 858 bis 888. Oktober. JOHN HARRISON's Lab.) DÜSTERBEHN.

C. Reichard, *Über die mafsanalytische Bestimmung des Mangans in den mangansauren Salzen durch alkalische Lösungen von arseniger Säure.* Die Rk. verläuft in alkal. oder ammoniakal. Lsg. bereits in der Kälte nach der Gleichung:

$$4KMnO_4 + 5As_2O_3 = 5As_2O_5 + 2K_2O + 4MnO.$$

In wss. Lsg. mufs, auch wenn diese konz. ist, erwärmt werden. Die Zers. der Mangans. durch arsenige S. hat einen doppelten Vorteil, indem einmal die arsenige S., da sie leicht chemisch rein dargestellt werden kann, als Urtiter dient, man ferner das abgeschiedene MnO abfiltrieren und als gewichtsanalytische Kontrolle benutzen kann.

Man erhitzt die Permanganatlsg. mit einem Überschufs von titrierter arseniger S., bis die über dem sich abscheidenden Manganoxydhydrat befindliche Fl. vollkommen klar ist, filtriert, wäscht heifs aus, neutralisiert mit HCl, übersättigt mit Natriumdikarbonat und titriert mit Jodlsg. zurück. Oder man löst nach stattgehabter Reduktion das abgeschiedene MnO sofort wieder in Schwefels. und titriert mit einer $KMnO_4$-Lsg., die ihrerseits in schwefels. Lsg. auf arsenige S. eingestellt ist. Die analytischen Belege lassen die Methode sehr genau erscheinen. (Chem.-Ztg. **23**. 801 bis 280. 27/9.) WOY.

Geo. Wm. Sargent, *Die Bestimmung von Nickel im Nickelstahl.* Vf. schlägt folgende Kombination der Methoden von CHASE und von CAMPBELL und ANDREWS zur Bestimmung des Ni im Stahl vor. Man löse 10 g Stahl in HCl (D. 1,1), füge 1 ccm starker HNO_3 hinzu, um das Fe zu oxydieren, verdampfe zur Trockne, nehme den Rückstand in 20 ccm HCl auf, konzentriere die Lsg. auf 10 ccm, überführe die Fl. in einen 250 ccm-Scheidetrichter und spüle die Schale mit wenig w. HCl nach.

Die im Scheidetrichter befindliche, abgekühlte Fl. schüttele man mit 40 ccm alkoholfreiem Ä. 10 Minuten gut durch, ziehe darauf die das Ni enthaltende wss. Schicht ab und wasche den Ä. zweimal mit je 5—10 ccm HCl nach. Man entferne den Ä. durch Kochen aus der Nickellsg. verdünne letztere auf mindestens 200 ccm, versetze sie mit einem Überschufs von NH_3 und 10—20 Tropfen Bromw., um etwaiges Fe u. Mn zu fällen. filtriere den Nd. ab, wasche ihn aus, löse ihn wieder in HCl, fälle von neuem durch NH_3 und Bromw. und filtriere. Die vereinigten Filtrate werden aufgekocht — ein etwa entstehender Nd. ist abzufiltrieren —, mit HCl angesäuert und durch weiteres Kochen vom Br befreit; darauf wird in der Fl. vorhandenes Cu als Sulfid gefällt. Das Filtrat vom Kupfersulfid, das nur noch Ni enthält, wird auf 100 ccm eingedampft, zur erkalteten Fl. NH_3 bis zum Überschufs von 1 ccm, ferner je 5 ccm $AgNO_3$-Lsg. ($^1/_2$ g in 1 l W.) und $2^0/_0$ig. KJ-Lsg. hinzugefügt, und das Ni durch KCN-Lsg. von bekanntem Gehalt (1 ccm = etwa 0,001 g Ni) titriert. Die KCN-Lsg. wird in der Weise eingestellt, dafs man 10 ccm Nickelnitratlsg. von bekanntem Gehalt, 10 ccm HCl (D. 1,1), 1 ccm Überschufs an NH_3, je 5 ccm der $AgNO_3$- und KJ-Lsg. in einen Kolben giebt, das ganze auf 100 ccm verd. und mit KCN-Lsg. versetzt, bis die Lsg. klar geworden ist. Durch einen blinden Vers. ermittelt man die Menge der KCN-Lsg., die durch das AgJ verbraucht wird.

Zur Bestimmung von Ni im *Ferronickel* löse man 20 g der Probe in Königsw., verdampfe zur Trockne, nehme den Rückstand mit HCl (D. 1,1) auf und verdünne die Lsg. mit W. auf 1 l. 50 ccm dieser Fl. versetze man mit 5 ccm starker HCl, konzentriere die Mischung auf $^1/_6$ ihres Volums, bringe die konz. Fl. in einen Scheidetrichter und verfahre weiter wie oben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 854 bis 857. Oktober. Reading, Pa. Lab. of the Carpenter Steel Co.) DÜSTERBEHN.

Hans Kreis, *Zur Kenntnis der Bishop'schen Sesamöl-Reaktion.* AMBÜHL hat (Schweiz. Wchschr. Pharm. **30**. 381; C. **92**. II. 808) bei der BAUDOUIN'schen Rk. mit einem alten ranzigen Sesamöl statt der weinroten eine indigblaue Färbung erhalten. Diese Beobachtung ist nach Vf.'s Wissen bis jetzt vereinzelt und unerklärt geblieben. Vf. hat kürzlich die gleiche Färbung erhalten, die sich als eine Mischfarbe herausstellte aus der normalen Rotfärbung nach BAUDOUIN und der Grünfärbung nach BISHOP, welche beim Schütteln alter Sesamöle mit konz. HCl (D. 1,19) eintritt. Bei Anwendung von Zucker statt des Furfurols wird die Blaufärbung noch schöner. Ein Zusatz von Resorcin oder Phloroglucin bewirkt bei der BISHOP'schen Rk. violette, bezw. orangerote Färbung der HCl, während andere Phenole keinen merklichen Einflufs auf die Färbung zeigen. Geprüft wurden bisher Carbols., Brenzkatechin, Hydrochinon, Salicyls., Galluss., p-Amidophenol, α- und β-Naphtol.

Nach SCHMID (Z. anal. Ch. **37**. 301; C. **98**. II. 384) ist die Ursache des Ranzigwerdens von Fetten nicht in der Abspaltung von freien Fettss. zu suchen, sondern höchstwahrscheinlich in aldehyd- oder ketonartigen Oxydationsprodd. des Glycerins. Bei ranzigem Sesamöl scheinen es ebenfalls diese Oxydationsprodd. des Glycerins zu sein, welche mit dem die BAUDOUIN'sche Rk. verursachenden Bestandteil die BISHOP'sche Grünfärbung geben. Bestätigt wird diese Annahme dadurch, dafs ein frisches Sesamöl, das für sich allein mit HCl nicht reagiert, bei Zusatz eines ranzigen Fettes, wie Olivenöl oder Butter, nunmehr sofort die Grünfärbung giebt. Vielleicht kann diese Rk. zur Prüfung auf Ranzigkeit dienen, da sie namentlich bei Fetten eintrat, die einen normalen Säuregrad zeigten, sich aber bei der Sinnenprüfung verdorben erwiesen. (Chem.-Ztg. **23**. 802—3. 27/9. [Vorläufige Mitteilung.].) WOY.

George L. Schaefer, *Die Chromsäureprobe des Cocaïns.* Die vom Vf. angegebene Prüfungsmethode für Cocaïn (S. 404) ist von verschiedenen Seiten abfällig kritisiert worden. Entgegen den Behauptungen von SQUIRE u. CROWNLEY halten,

wie Vf. einwendet, die besten Handelsmarken von Cocaïnchlorhydrat die Chromsäureprobe sehr wohl aus. Die Angabe von MERCK (S. 146), dafs die Konzentration der angewendeten HCl einen Einflufs auf die Rk. ausübe, bestätige seine (Vf.'s) Beobachtungen. Die bei Verwendung einer 12,5%ig. HCl eingetretene Trübung beweise, dafs das Cocaïnsalz nur eine sehr geringe Menge amorpher Verunreinigungen enthalten habe, welche durch die stärkere HCl zur Abscheidung gekommen sei. Wird die Rk. mit einer stärkeren S. ausgeführt, so mufs die Probe mit chemisch reinem Cocaïn verglichen werden. Bei niedriger Temperatur ruft auch Cocaïnchromat, und zwar um so schneller, je stärker die angewendete HCl ist, eine Trübung hervor, die jedoch im Gegensatz zu der eines mit amorphen Nebenalkaloiden verunreinigten Prod. aus langen, nadelförmigen Krystallen besteht. Das Alter der Chromsäurelsg. ist dagegen ohne Einflufs auf die Rk. Schliefslich weist Vf. durch direkte Verss. die Überlegenheit der Chromsäureprobe über MCLAGAN's Probe nach. (Journ. Americ. Chem. Soc. 21. 936—38. Oktober.) DÜSTERBEHN.

Karl Oppenheimer, *Über einen bequemen Nachweis von Aceton im Harn und anderen Körperflüssigkeiten.* Vf. benutzt zum Nachweis von Aceton das von DENIGÈS angegebene Merkurisulfat (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1868; **127**. 963; C. **99**. I. 233. 860). Eine Lsg. von Aceton in 300000 Tln. W. gab damit noch eine Trübung. Das Reagens bereitet man in der Weise, dafs man gelbes Quecksilberoxyd (50 g) in konz. Schwefels. (200 g) und 1 l W. löst und die Lsg. nach 24-stündigem Stehen filtriert. 3 ccm des zu untersuchenden Harns werden tropfenweise mit dem Reagens versetzt. Bei eiweifshaltigen Harnen entsteht sofort eine Trübung, bei normalen erst nach Zusatz einer gröfseren Menge; bei weiterem Zutropfen aber entsteht auf jeden Fall ein Nd., der Harns., Kreatinin etc. enthält. Ist der Nd. beim Umschütteln bleibend, so setzt man noch einige Tropfen überschüss. Merkurisulfat zu, läfst absitzen u. filtriert so lange, bis das Filtrat klar ist. Nun fügt man noch ungefähr 2 ccm der Merkurilsg. hinzu, ferner 3—4 ccm 30%ige Schwefels. u. erhitzt 1—2 Min. über der Flamme. Tritt nunmehr ein starker weifser Nd. ein, so ist Aceton reichlich vorhanden. Sind die Mengen gering (1 : 50000), so kann event. erst nach 3—4 Min. eine Trübung entstehen. Der Nd. löst sich in überschüssiger Salzs. fast ganz auf. Zu beachten ist, dafs der Nd. nur in sehr verd. Lsgg. durch einen grofsen Überschufs des Reagens fällt, und dafs auch in acetonfreien Harnen beim Erwärmen nach dem Filtrieren wieder eine Trübung entstehen kann, die mit einer partiellen Reduktion des Merkurisalzes zu Merkurosalz einhergeht. Diese Trübung läfst sich nun sicher vermeiden, wenn man nochmals mit 30%iger Schwefels. ansäuert. Die beschriebene Methode ist nach Vf., unter den angegebenen Kautelen ausgeführt, völlig einwandsfrei.

Die Methode ist ferner eindeutig; sie liefert nur mit Acetessigs., welche bei der Berührung mit Säuren Aceton abspaltet, die Reaktion. Eiweifs- und Zuckergehalt stören die Rk. nicht. Gallenfarbstoffe enthaltender Harn färbt sich mit Merkurisulfat grün und liefert beim Filtrieren ein grüngefärbtes Filtrat, welches beim Erwärmen völlig klar bleibt. Das Merkurisulfat eignet sich ferner zum Nachweis von Aceton, bezw. Acetessigs. im Blute.

Hinsichtlich der quantitativen Bestimmung des Acetons mit Merkurisulfat bemerkt Vf., dafs die Formel, aus welcher DENIGÈS den Koeffizienten 0,06 ableitet, nicht mit seinen analytischen Bestimmungen übereinstimmt. Während DENIGÈS die Formel $[2HgSO_4 \cdot 3HgO]_3 \cdot [CO(CH_3)_2]_4$ fand, stellt Vf., allerdings unter Vorbehalt, die Zus. durch die Formel $5HgSO_4 \cdot 7HgO \cdot 3CO(CH_3)_2$ auf. Aus letzterer leitet sich dann der Koeffizient 0,055 ab. Für die quantitative Bestimmung wendet man je nach dem Ausfall der qualitativen Rk. 5—25 ccm Harn an, fällt mit Reagens, säuert an und setzt nun einen grofsen Überschufs von Merkurisulfat, bei geringen

Mengen Aceton ca. 25, bei gröfseren ca. 30 ccm, und 25—30 ccm W. zu, bringt das Ganze in eine starkwandige Medizinflasche, verkorkt u. verschnürt sie fest u. erhitzt $^1/_2$ Stunde im sd. Wasserbade; den abgeschiedenen Nd. sammelt man dann auf gewogenem Filter, das in einem Wägeröhrchen getrocknet wird, oder besser in einem bei 110° getrockneten GOOCH-Tiegel auf Asbest an der Pumpe, wäscht sehr gründlich mit k. W. aus, bis das ablaufende W. nicht mehr sauer reagiert, dann mit A. u. Ä. und trocknet bei 105—115° zur Konstanz. Die gefundene Menge, mit 0,055 multipliziert, giebt die gesuchte Acetonmenge. (Berl. klin. Wchschr. **36**. Nr. 38. Sep. v. Vf.)
PROSKAUER.

Karl Ipsen, *Über eine Methode zum chemischen Nachweis von Kohlenoxydblut.* Vf. gründet den Nachweis auf die Einw. der reduzierenden Eigenschaft des Traubenzuckers auf CO-haltiges und gewöhnliches Blut bei schwach alkal. Rk. des letzteren, wobei sich der Effekt derselben an dem verschiedenen Farbenverhalten der beiden Blutfll. verfolgen läfst. In Röhrchen von fast gleichem Querschnitte werden 4—10 ccm des fraglichen Blutes mit einigen Tropfen Lauge schwach alkal. gemacht, und dazu wird eine kleine Messerspitze voll gepulverten, reinen Traubenzuckers zugesetzt. Die Röhrchen werden mit Watte gut verschlossen und mit Paraffin gedichtet, darauf tüchtig geschüttelt und längere Zeit kühl aufbewahrt. Kohlenoxydblut färbt sich lichtkirschrot, gewöhnliches Blut dunkelschwarzrot. Die differente Färbung ist besonders an dem beim Schütteln auftretenden Schaum zu beobachten, und auch, sobald man das Blut durch Neigen des Röhrchens in dünner Schicht ausbreitet. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] **18**. 46—65. Innsbruck.) PROSK.

Leo Wachholz, *Über die neueste Methode zum chemischen Nachweis von Kohlenoxydblut.* Vf. hat die von IPSEN angegebene Methode zum Nachweis von Kohlenoxydblut (vergl. vorst. Referat) nachgeprüft und mit der von SCHULZ modifizierten KUNKEL'schen Probe verglichen. Nach diesen Vergleichen übertrifft das IPSEN'sche Verf. keinesfalls die am meisten empfehlenswerte Tanninprobe u. ebensowenig die bis jetzt bekannten Verff., sondern steht ihnen sogar um vieles nach, denn der Farbenunterschied ist auch nach längerem Stehen bei den nach dem neuen Verf. behandelten Blutproben fast der gleiche, wie man ihn beim Vergleich von CO-haltigem u. — freiem Blut, die sich selbst in verschlossenen Eprouvetten überlassen waren, zu sehen bekommt. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] **18**. 255—57. Krakau.)
PROSKAUER.

Jean Effront, *Über die Bestimmung der Verdauungsprodukte des Pepsins.* Die Aussalzungsmethode mit Ammon- oder Zinksulfat leistet gute Dienste, um den Fortschritt einer Pepsinverdauung zu verfolgen, sie ist jedoch zeitraubend und umständlich. Vf. hat versucht, sie durch Tanninfällung zu ersetzen. Tannin ist, wie SEBELIEN u. NEUMEISTER gezeigt haben, ein empfindliches Reagens für die Eiweifskörper u. deren Spaltungsprodd. Vorsichtiger Zusatz von Tannin fällt Albumin, Proteosen und Peptone, ein Überschufs löst den Peptonnd. wieder auf. Hierauf gründet sich die Trennung.

Durch Verss. wurde festgestellt, dafs eine reine Tanninlsg., eine mit NaOH neutralisierte, ebenso eine solche, alsdann mit Essigs. angesäuerte Fällungen verursachen, die zu den in Lsg. befindlichen Mengen Albumin u. Proteosen nicht in konstantem Verhältnis stehen. Dies ist dagegen der Fall mit einer Tanninlsg., die nach vorangegangener Neutralisation mit Weins. angesäuert wurde. Alsdann stehen die im Nd. enthaltenen N-Mengen in direktem Verhältnis zu der verwendeten Menge, z. B. einer Fibrinlsg. Bei einer mit Pepsin versetzten und bei 50° der Verdauung überlassenen Fibrinlösung wurden durch das Reagens in aliquoten Teilen die niedergeschlagenen N-Mengen um so geringer, je weiter die Peptonisierung fortschritt. Hierbei wurde nur die Menge, nicht der N-Gehalt des Nd. verändert.

Der sehr voluminöse, rein weifse Nd. bedeckt zuerst den ganzen Boden des Fällungsgefäfses u. fährt dann in charakteristischer Weise zusammen. Die Zusammenballung wird durch Erwärmen gefördert. Der Nd. hatte im Durchschnitt von 11 Bestimmungen nach dem Auswaschen und Trocknen 6,0% N (5,9—6,1%), giebt an dest. W. nur Spuren Tannin ab. Verd. A. entzieht einen Teil des Tannins, 45% werden jedoch zurückgehalten. Mit kleinen Mengen verd. HCl verrieben, wird der Nd. in W. l., ebenso bemerkenswerterweise in A.

Die gefällten Eiweifskörper werden rein und tanninfrei erhalten, wenn man den ausgewaschenen Nd. in einer Reibschale mit einigen Tropfen verd. HCl u. 80%igem A. verreibt und löst, filtriert, mit dem gleichen Vol. Ä. versetzt, den nunmehr in W. ll. Nd. in W. löst, mit $^1/_{10}$ n. NaOH neutralisiert u. vom Nd. abfiltriert. Dieses Verf. giebt sehr reine Eiweifsstoffe, aber mit grofsen Verlusten. In einfacherer Weise kann das Tannin entfernt werden, indem man den gewaschenen Nd. zwischen Filterpapier trocknet, in mit HCl angesäuertem W. verteilt, so viel A. zugiebt, bis Lsg. erfolgt, die Lsg. mit dem 4—5fachen Vol. W. verd., durch Phosphorwolframs. fällt, den Nd. mit HCl wäscht, zwischen Filterpapier trocknet, in NH_3 haltigem W. auflöst u. die alkal. Fl. durch Chlorbarium fällt. Das einzudampfende Filtrat ist eine reine Lsg. der Eiweifskörper. Der Tanninnd. enthält die Proteosen, nicht aber Peptone. Diese können im Filtrate des Tannins durch Phosphorwolframs. gefällt und, wie eben beschrieben, rein dargestellt werden. (Chem.-Ztg. **23**. 770—71. 20/9. Gärungstechn. Institut zu Brüssel.) Woy.

H. M. Gordin u. **A. B. Prescott**, *Anleitung zur Untersuchung einiger alkaloidhaltiger Substanzen.* (Amer. J. Pharm. **71**. 462—72. — C. **99**. I. 1000.) Woy.

Richard Kissling, *Zur Bestimmung des Flamm- u. Zündpunktes von Schmierölen.* Bei Benutzung des Pensky-Martens'schen App. macht sich bei der Prüfung von Schmierölen, die einen 250° übersteigenden Flammpunkt haben, die heftige Bewegung, die infolge der starken Erhitzung des App. in der darüber befindlichen Luftschicht herrscht, sehr störend bemerkbar und verursacht oft ein vorzeitiges Verlöschen des Zündflämmchens. Vf. empfiehlt eine einfache Prüfungsart, die hinreichend zuverlässig ist, da sie im Durchschnitt nur Abweichungen von 1° zeigt.

Auf einem eisernen Dreifufs von 250 mm Höhe ruht in hakenförmigen Ansätzen ein 250 mm hoher, 100 mm weiter, hitzebeständiger Glascylinder. Auf den 90 mm weiten Ring des Dreifufses ist ein mit 2 Handhaben versehenes 50 mm hohes, 70 mm weites Kupferkesselchen gesetzt, in das ein 45 mm hoher, oben 40 mm weiter Porzellantiegel in Seesand eingebettet wird. Der Tiegel wird bis 10 mm unterhalb des Randes mit dem zu prüfenden Öle gefüllt, bis zur Höhe der Ölschicht in Sand eingebettet und so erhitzt, dafs in 30 Sekunden die Temperatur um 2° steigt. Mit Hilfe eines Zündrohres wird getestet, die Ölflamme schliefslich mit einer Scheibe ausgelöscht. Der App. wird von Julius Schober-Berlin angefertigt. (Chem.-Ztg. **23**. 800—1. 27/9.) Woy.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Nahrungsmittel. **J. Francis George Richmond**, Braunton, North Devon, *Einrichtung zur Beförderung lebender Fische unter Benutzung von Sauerstoffgas* Behufs Vermeidung beständiger Erneuerung des Wassers wird es in dauernde Berührung mit Sauerstoff gebracht. Letzterer befindet sich in einem oder mehreren innerhalb des Wassers angebrachten Hohlkörpern, die an ihrer Unterseite offen und

teilweise mit W. gefüllt sind. Anstatt in besonderen Behältern kann sich auch der Sauerstoff direkt in dem das W. mit den Fischen enthaltenden Gefäfs befinden. Der obere, den Sauerstoff enthaltende Teil des Behälters ist dann kegelförmig gestaltet; an die eine Seite des Kegels schliefst sich ein Rohr an, in dem sich eine Wassersäule befindet, welche dem Druck des Gases das Gleichgewicht hält. In den Behälter hinein ist das Rohr mittels einer Scheidewand verlängert. (Patentbl. **20.** 581. DRP. 102647. 3/3. 98.)

Finkler, Bonn a. Rh., *Gewinnung von Eiweifssubstanzen aus animalischen oder vegetabilischen Gemischen und Produkten.* Nach dem durch das Hauptpatent 93042 geschützten Verfahren werden Eiweifssubstanzen aus animalischen oder vegetabilischen Gemischen und Prodd. dadurch gewonnen, dafs die den eiweifshaltigen Materialien beigemengten, teils unangenehmen, teils gesundheitsschädlichen Stoffe durch Erhitzen bezw. Sieden mit Wasserstoffsuperoxyd in l. Stoffe umgewandelt oder zerstört werden. Nach dem Zusatzpatent kann man diesen Zweck auch erreichen, wenn man eine Oxydation durch chlorsaure Salze (z B. Kaliumchlorat) in Gemeinschaft mit S. oder eine Reduktion mit phosphoriger S. oder eine Zersetzung, bezw. Löslichmachung der Nebenbestandteile durch Phosphors. in der Hitze bewirkt. (Patentbl. **20.** 564. DRP. 103538. 23/2. 97. — Zus.-Pat. zu 93042. 14/6. 95.; vgl. C. **97.** II. 1015.)

C. E. Umbeck, Köln a. Rh., *Verfahren zur Konservierung von Milch mittels Ozons.* Milch wird bei einer dem Gefrierpunkt nahen Temperatur mit Ozon behandelt. (Patentbl. **20.** 641. DRP. 104186. 5/7. 98.)

Paul Altmann, Pankow b. Berlin, *Verfahren zur Sterilisierung von Trinkwasser mittels Broms.* Das Verf. zum Sterilisieren von Trinkw. besteht darin, dafs dem W. zwecks Tötung der in ihm enthaltenen Keime freies Brom zugesetzt wird, welches nach entsprechender Einwirkungsdauer durch Ammoniak oder ein Gemisch von schwefligsaurem und kohlensaurem Natrium unschädlich gemacht wird. (Patentbl. **20.** 686. DRP. 104437. 24/2. 97.)

E. A. Stein, Schaerbeek, Belgien, *Verfahren zum Sterilisieren und Reinigen von Trink- und Abwässern mittels Chlortetroxyd.* Den Gegenstand der Erfindung bildet ein Verf. zum Sterilisieren u. Reinigen von Trink- u. Abwässern. Dasselbe besteht darin, dafs man dem W. Chlortetroxyd zusetzt. (Patentbl. **20.** 686. DRP. 104438. 21/12. 97.)

Julius Csaplovics, Felsö-Eör, und **Julius Záborszky**, Budapest, *Vorrichtung zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Gasen, insbesondere zum Sättigen von Wasser in Syphonflaschen mit Kohlensäure.* (Patentbl. **20.** 702. DRP. 103443. 3/6. 98.)

Gärungsgewerbe. **W. Spielvogel**, Mittelneuland, *Bottich mit Einrichtung zum Nafsmahlen, Maischen und zum Waschen von Malz.* (Patentbl. **20.** 692. DRP. 102890. 25/5. 98.)

Traugott Reinhold, Köstritz, *Entpich- und Pichapparat mit Wind- und Pechdüse, welche durch einen Umschalteapparat verbunden sind.* Mittels einer durch Handhebel bewegten Umschaltvorrichtung wird zunächst eine Winddüse, durch welche zum Zweck des Entpichens heifse Luft in das Fafs geblasen wird, und hierauf nach erfolgtem Entpichen eine Pechdüse in das Fafs eingeführt, welche flüssiges Pech einspritzt und dadurch die neue Pichung hervorbringt. (Patentbl. **20.** 692. DRP. 103294. 13/6. 97.)

H. Bromig und **K. Fehr**, Nürnberg, *Pichmaschine mit einer Ein- und Ausrückvorrichtung für die Pechpumpe und zugleich für das rotierende Pecheinspritzrohr.* (Patentbl. **20.** 674. DRP. 103295. 18/6. 98.)

Fritz Schlüter, Minden i. W., *Mehrkammeriger Regulierspund.* Der Spund besteht aus einem Hohlkörper, welcher durch Scheidewände in vier Kammern geteilt ist. Die einzelnen Kammern stehen durch Kanäle mit einander in Verbindung und sind mit einer Absperrfl. (Glycerinw.) gefüllt.

Die Kohlens. tritt aus dem Fafs zunächst in die erste Kammer u. gelangt dann unter Verdrängung der Absperrfl. in die folgenden Kammern, um aus der letzten Kammer ins Freie zu treten. Der auf dem Fafs lastende Druck kann hierbei durch die Menge der in den Spund eingebrachten Absperrfl. geregelt werden. (Patentbl. **20.** 692. DRP. 103296. 9/8. 98.)

Franz Pampe, Halle a. S., *Destillier-, bezw. Rektifizierkolonne für niederen Druck.* (Patentbl. **20.** 674. DRP. 103573. 25/11. 96.)

Robert Ilges, Köln-Bayenthal, *Verfahren zur stetigen Ausscheidung und Konzentration des Fuselöls im Destillationsbetriebe.* (Patentbl. **20.** 674. DRP. 103719. 22/12. 97.)

Robert Ilges, Köln-Bayenthal, *Vorrichtung zur gleichmäfsigen Verteilung von Lutter und Dämpfen, sowie zugleich zur Lagerung von Kugeln in Rektifikatoren.* (Patentbl. **20.** 693. DRP. 103720. 22/12. 97.)

Gebrüder Arndt, Berlin, *Pechspritzrohr.* (Patentbl. **20.** 674. DRP. 103978. 18/8. 98.)

Zucker und Stärke. **Siemens & Halske, Aktiengesellschaft**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung geruchloser löslicher Kartoffelstärke.* Die gewaschene Grünstärke wird mit einer freies Chlor enthaltenden Lösung von Salpeters. versetzt (auf 1000 kg späterer trockner Handelsstärke $1^1/_2$ kg Salpeters. von 64 $^0/_0$ u. 300 g Chlor), 1—$1^1/_2$ Stunden sich selbst überlassen, geschleudert und bei 75—80° C. getrocknet, worauf die Stärke in siedendem W. klar l. u. geruchlos ist. (Patentbl. **20.** 710. DRP. 103399. 16/7. 96.)

Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung geruchloser löslicher Kartoffelstärke.* Statt der Salpeters. gemäfs dem Hauptpatent werden andere Mineralss., wie Salzs. oder Schwefels., oder organische SS., wie Oxals. oder Weins. benutzt, welche Chlor absorbiert enthalten. (Patentbl. **20.** 710. DRP. 103400. 15/12. 96. — Zus.-Pat. zu 103399. 16/7. 96.; vgl. vorstehend.)

Franz Malinski, Ronov b. Pribyslau, *Verfahren zur Darstellung von Stärkezucker aus Stärke mittels Flufssäure.* Auf 100 kg in einer beliebigen Menge W. aufgerührte Stärke wendet man $^1/_2$ kg 50 $^0/_0$ige oder 1 kg 20 $^0/_0$ige wss. Fluorwasserstoffs. zur Verzuckerung an, indem man die S. mit 10 l W. verd., von der Säuremischung die Hälfte zu der aufgerührten Stärke und die andere Hälfte in das Konvertergefäfs giefst und, sobald diese ins Sieden gebracht ist, die Stärkemischung gleichmäfsig zufliefsen läfst, wobei das Kochen nicht unterbrochen werden darf, und unter 1 Atmosphäre Druck zu Ende verzuckert. Dann wird die Flufss. wieder durch Neutralisieren mit kohlensaurem Kalk als Fluorcalcium vollständig entfernt, welches auch in Zuckerlsg. absolut unl. ist. Der erzeugte Zuckersirup enthält infolge dessen höchstens 10 $^0/_0$ von der Menge Asche, welche sich sonst im Stärkezucker vorfindet; in dieser Asche kann nicht einmal durch Spektralanalyse Fluorcalcium nachgewiesen werden, und der süfse Geschmack des Zuckersirups ist ungewöhnlich rein. Das durch Filterschlammpressen abfiltrierte Fluorcalcium wird wieder zur Herstellung von Flufssäure benutzt. (Patentbl. **20.** 672. DRP. 103592. 16/12. 97.)

Gerloff & Co., Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung von Stückenzucker mit möglichst viel Bruchflächen.* Aus einem Zuckerbrot werden Zuckerstücke mit möglichst viel Bruchflächen dadurch hergestellt, dafs das Zuckerbrot zunächst in Platten von der Höhe mehrerer Zuckerstücke zerlegt wird. Diese Platten werden alsdann in zwei zu einander senkrechten Richtungen in parallelepipedische Körper, welche die Grundfläche eines Zuckerstückes besitzen, zerschlagen. Die parallelepipedischen Körper werden hierauf nochmals derartig zerschlagen, dafs Zuckerstücke von gewünschter Höhe gebildet werden. (Patentbl. **20.** 672. DRP. 104115. 23/11. 98.)

Sprengstoffe, Sprengen und Zündwaren. **Pyrocide Tamping Co.**, Oak Alyn, *Verfahren zum Besetzen von Bohrlöchern.* Bei dem vorliegenden Verfahren handelt es sich um den Ersatz der aus den Patentschriften 22006 u. 38003 bekannten Wasserpatronen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16.** 1122.)

In dem Bohrloch werden vor oder vor und hinter der Ladung Salzkörper aus viel Krystallw. enthaltendem Alkalisalz angebracht, die der Länge nach mit einem oder mehreren Kanälen durchbohrt sind. Die Flamme u. die gasförmigen Explosionsprodd. können in die Bohrungen eintreten, auf das Salz einwirken und ihre Wärme der ganzen Längsoberfläche des Salzes mitteilen, bis die Hitze unterhalb diejenige Temperatur sinkt, welche eine Flamme noch aufrecht zu erhalten vermag. Die an das Salz abgegebene Wärme dringt derart in das Salz ein, dafs das Krystallw. in

Freiheit gesetzt wird und sich in Dampf verwandelt. Dieser Dampf trägt zur effektiven Wirkung der Ladung gleichfalls bei. Andererseits werden die schwefligen u. salpetersauren Dämpfe der Ladung kondensiert oder durch ein alkalisches Salz gebunden. Die Salzkörper werden in der Weise hergestellt, dafs man die zerkleinerte Salzm. in Formen prefst u. durch Eingiefsen einer heifsgesättigten Lösung desselben Salzes den Inhalt der Formen beim Erkalten zum Erstarren bringt, durch kurzes Erwärmen den äufseren Rand des Salzkörpers schmilzt und die Form durch Umkehren von ihrem Inhalt befreit. Zur Einführung der Salzkörper in das Borloch wird ein Werkzeug benutzt, das aus einer der Gröfse des Bohrloches entsprechenden Röhre besteht, die mit einem Kolben versehen ist. Der Kolben hält den Salzkörper in seiner Lage, wenn man die Röhre aus dem Bohrloch herauszieht. (Patentbl. **20**. 669. DRP. 103731. 18/3. 98.)

Charles Henry, Paris, *Blitzlichtlampe.* Bei dieser Lampe soll die Leuchtkraft erhöht und der Rauch vermindert werden, dadurch, dafs das Magnesiumpulver in ein zum Glühen erhitztes Gefäfs geblasen u. darin verbrannt wird u. die Verbrennungsprodd. durch einen über dem Gefäfs angebrachten konischen Korb, der aus einer grofsen Anzahl von gewundenen Metalldrähtchen besteht, aufgefangen werden. (Patentbl. **20**. 707. DRP. 104189. 27/2. 98.)

Sören Lemvig Fog und **Aage Georg Kirschner**, Kopenhagen, *Verfahren zur Herstellung von Zündhölzern.* Während gemäfs Patent 52842 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. R. 182) Zündhölzer ohne Kopf mit Hilfe von Natriumchlorat hergestellt werden, erhält man solche Zündhölzer nach vorliegendem Verf. unter Verwendung von Bariumchlorat. Beim Imprägnieren mit Bariumchlorat ist der Zusatz von Ammoniumsulfat zur Mäfsigung der Verpuffung überflüssig. (Patentbl. **20**. 643. DRP. 104190. 25/10. 98.)

Arthur von Stubenrauch, Rastatt i. B., *Verfahren zur Herstellung wasserdichter Sprengstoffe.* Durch den Zusatz einer Mischung von Chlorschwefel mit Ölen oder Fetten, flüssigen u. festen Kohlenwasserstoffen oder deren Nitroderivaten werden die Sprengstoffe wasserdicht gemacht. (Patentbl. **20**. 707. DRP. 104505. 28/1. 98.)

Photographie, Reproduktion. **Viggo Hilarius Holm** u. **Werner Landgren**, Stockholm, *Unterlagmasse für Galvanos.* Die Unterlagmasse für galvanische Ndd. wie Druckclichés, wird hergestellt durch Zusammenschmelzen von Harz, Pech oder dergl., zweckmäfsig unter Zusatz von Schellack, mit einer ölartigen oder zähen Substanz, wie Leinöl, Stearin, Baumöl, Teer, Kautschuk oder dergl., unter Zusatz von Gips, Portland-Cement, gebranntem Thon oder einem ähnlichen Füllmittel. Die M. soll zäh sein, sich nicht verziehen und sich gut bearbeiten lassen. (Patentbl. **20**. 554. DRP. 103984. 15/5. 98.)

Oskar Kuberek und **Wilhelm Dobers**, Kattowitz, O.-S., *Verfahren und Vorrichtung zum Auswechseln photographischer Platten bei Tageslicht.* Photographische Platten werden auf der Schichtseite mit einem Überzug einer nicht erhärtenden Klebmasse versehen und mit einem Stück schwarzen Papiers oder dergl. beklebt, das bei der Einführung in der Camera selbstthätig abgezogen, beim Wiederherausziehen dagegen selbstthätig wieder angeklebt wird. (Ptbl. **20**. 641. DRP. 103992. 31/7. 98.)

Max Levy, Philadelphia, *Verfahren zur Herstellung von Schachbrettrastern für autotypische Zwecke.* Ein Schachbrettraster, dessen dunkle Quadrate sich mit ihren Ecken übergreifen, wird durch Übereinanderlegen zweier einfacher Kreuzraster erzielt. Dies geschieht entweder dadurch, dafs der eine Kreuzraster gegen den anderen um 45° gedreht wird, oder dafs der eine gegen den anderen in Richtung der Diagonale verschoben wird. (Patentbl. **20**. 686. DRP. 104112. 13/10. 97.)

Jules Frydmane, Paris, *Kopierverfahren.* Pergamentpapier wird oberflächlich mit Tannin imprägniert. Legt man das so präparierte Papier mit der Tanninseite auf ein in Kopiertinte hergestelltes Schriftstück und befeuchtet es von der Rückseite, so dafs nur wenig Feuchtigkeit durch das fast undurchlässige Pergamentpapier in die Tanninschicht gelangt, so nimmt die Tanninschicht einen oberflächlichen Abdruck der Schrift an, der durch das Papier hindurch lesbar ist. Man soll auf diese Art bis zu 50 Kopien von demselben Original herstellen können. (Patentbl. **20**. 676. DRP. 104363. 1/8. 97.)

Carl Pietzner, Wien, *Photokeramisches Schmelzfarbenreliefbild.* Photokeramische Schmelzfarbenbilder werden nach bekanntem Verfahren auf Unterlagen hergestellt, die dem darzustellenden Objekt entsprechend modelliert sind. (Patentbl. **20**. 661. DRP. 104373. 25/2. 98.)

F. Kugler, Sigmaringen, *Verfahren zur Herstellung kolorierter Photographieen.* Um bei kolorierten Photographien, bei denen sich die Farbe zwischen photographischem Bild und Unterlage befindet (die also nach dem Abziehverfahren hergestellt sind), ein Durchscheinen der Farbe auch in den tiefsten Schatten zu ermöglichen, wird ein rastriertes photographisches Bild als Deckbild verwandt. (Patentbl. **20**. 661. DRP. 104375. 16/7. 98.)

Papier. **Wilhelm Scriba**, Fechenheim b. Frankfurt a. M., *Transportwalze für Papier- und Stoffbahnen.* Die Oberfläche der hohlen Transportwalze ist durchlöchert. Durch die hohlen Lagerzapfen der Transportwalze wird Luft in das Innere der Walze während ihrer Umdrehung hineingeblasen. Die durch sämtliche Löcher der Oberfläche oder einen Teil der Löcher nach aufsen entweichende Luft erhält die Papierbahn schwebend. (Patentbl. **20**. 564. DRP. 103212. 7/12. 97.)

Leopold Zeyen, Raguhn i. Anh., *Siebzylinder für Rundsiebpapiermaschinen.* Der Siebzylinder besteht aus einem gelochten Wellblechzylinder. Dieser ist mit dem groben Untersiebe umkleidet, das dem Feinsiebe als Unterlage dient. (Patentbl. **20**. 602. DRP. 103676. 10/5. 98.)

Ph. Andres, Reutlingen, Württemberg, *Vorrichtung zum Anzeigen der Oberflächentemperatur von rotierenden Trockenzylindern.* Um während des Betriebes die Oberflächentemperatur der Trockenzylinder erkennen zu können, ist auf der Oberfläche des Zylinders in der Richtung der Längsaxe ein Stab angeordnet. Die durch die wechselnde Temperatur bewirkten Längenänderungen des Stabes werden auf ein Zeigerwerk übertragen. (Patentbl. **20**. 618. DRP. 103805. 23/4. 98.)

Friedrich Kurtz, Wernsdorf b. Pockau i. S., *Stoffrührer für Lang- und Rundsiebpapier- oder Pappenmaschinen, auch für Verteilungskästen, Stoffbehälter etc.* (Patentbl. **20**. 660. DRP. 103915. 10/3. 98.)

Max Schmid, Liebau i. Schl., *Vorrichtung an Langsiebpapiermaschinen zur selbstthätigen Überführung der nassen Papierbahn von der Gautschpresse nach dem Nafsfilz.* (Patentbl. **20**. 660. DRP. 103916. 5/7. 98.)

Alfred George Brookes, London, *Führungsarme an Kalanderwalzen.* (Patentbl. **20**. 660. DRP. 104030. 16/3. 98.)

Julius Marius Smith, Arendal, Norwegen, *Verfahren und Vorrichtung zum Sortieren von Holzmasse, Cellulose u. dergl.* Die zu sortierende M. wird durch mehrere divergierend gegen das Sortiersieb gerichtete Kanäle gleichmäfsig über das Sieb verteilt. (Patentbl. **20**. 703. DRP. 104092. 20/9. 98.)

L. & J. Zweifel, Netstal, Cant. Glarus, und **Rudolf Affeltranger**, Zürich, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung farbiger Wasserzeichen.* Das Verfahren besteht darin, dafs eine Schrift oder ein Zeichen auf den auf dem Metalltuch befindlichen Papierstoff über einem Saugkasten farbig aufgdruckt wird. Die in den Papierstoff hineingesogene farbige Schrift oder das Zeichen kann dann noch durch eine Schicht von frischem Papierstoff überdeckt werden. Zur Ausführung dieses Verf. wird über einem der Saugkästen ein Farbendruckapp. angeordnet. (Patentbl. **20**. 703. DRP. 104226. 4/12. 98.)

Gespinnstfasern. **N. Reiser**, Aachen, *Verfahren zur Herstellung von wollartigen Fasern aus Jute, Hanf, Flachs und ähnlichem Material.* Zum Verspinnen fertige oder bereits versponnene pflanzliche Fasern werden mit verdd. SS. behandelt. Durch die Einwirkung der S. wird der Zusammenhang der Fäserchen gelockert, indem die von der ursprünglichen Behandlung der Fasern, vom Rösten, Brechen etwa noch übrig gebliebene Gummisubstanz und Stärke dabei verzuckert oder dextriniert wird, was natürlich eine Lockerung des Gefüges der zum Spinnen fertigen Faser oder der bereits versponnenen zum Gefolge hat. Hierauf wird die Faser einem Gärungsprozefs unterworfen, indem man dieselbe unter Zusatz von W. oder einem schwachen Malzauszug mit Hefe behandelt. Die entstehende Gärung vervollständigt

die Lockerung der Fasern, indem die dabei zwischen den einzelnen Fäserchen entstehende Kohlens. diesen ein mehr krauses Gefüge mitteilt. Die danach noch mit Seife u. Alkalien behandelte Faser zeigt ein wollartiges Aussehen und läfst sich in beliebiger Quantität mit Wolle mischen. Auch eignet sich dieselbe wegen ihrer feinen Zerteilung u. grofsen Aufsaugefähigkeit sehr gut als Verbandmaterial. (Patentbl. **20.** 559. DRP. 103864. 28/8. 97.)

August H. Prinz, Hermann Haber, Emerich Tomischka und **Josef von Brenner**, Wien, *Verfahren zur Aufbereitung von Pflanzenfasern, insbesondere Jute, Rhea und Ramie.* Die Rohfasern (Jute, Ramie, Rhea) werden in der Kälte mit Ätznatronlauge vom spez. Gew. 1,035 mazeriert, darauf ebenfalls in der Kälte mit gasförmigem Chlor und nach dem Auswaschen nochmals mit Ätznatronlauge behandelt. (Patentbl. **20.** 697. DRP. 104504. 17/11. 97.)

Waschen, Appretieren, Färben. **Stephan Mattar**, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Dachpape.* In dem Teerbehälter, in welchem die Rohpappe mit heifsem Teer getränkt wird, drehen sich grofse Zylinder, und an diese werden mittels federnder Lager kleine Zylinder angedrückt, welche zum Durchkneten der Rohpappe mit dem Teer dienen. (Patentbl. **20.** 693. DRP. 102819. 24/7. 97.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zum Färben von Haaren oder Pelzen mittels Orthoamidophenol oder dessen Derivaten.* Man färbt die Haare oder Pelzfelle mit o-Amidophenol oder seinen Derivaten: 4-Chlor-o-amidophenol, 4,6-Dichlor-o-amidophenol, 4-Nitro-o-amidophenol, 4,6-Dinitro-o-amidophenol, sowie 4-Chlor-6-nitro-o-amidophenol und Oxydationsmitteln wie Chroms., wobei gelbbraune Färbungen erhalten werden. (Patentbl. **20.** 693. DRP. 103505. 7/6. 98.)

A. Daumas, Barmen, *Vorrichtung zum Appretieren konischer Bänder, Litzen oder dergl.* (Patentbl. **20.** 569. DRP. 103541. 21/5. 98.)

Thomas Halliwell, Eccles Lancaster, England, *Vorrichtung zum Behandeln von Faserstoff mit hin und her gehender Flüssigkeit ohne Zuhilfenahme von Dampf- oder Prefsluft.* Die Vorrichtung besteht aus zwei unten durch Rohre mit einander in Verbindung stehenden Bottichen u. aus einer Absaugvorrichtung, welche unter der Einw. einer selbstthätigen Umstellevorrichtung steht, derart, dafs die Fl. abwechselnd aus einem Bottich in den anderen gelangt. (Patentbl. **20.** 569. DRP. 103612. 2/12. 96.)

Rolffs & Co., Siegfeld b. Siegburg, *Maschine zur Hervorbringung von Farbmustern auf Geweben durch Druck.* Die Druckmaschine dient zur Ausführung des durch Patent 98235 (vergl. C. **98.** II. 837) geschützten Verfahrens. (Patentbl. **20.** 551. DRP. 103613. 14/12. 97.)

Wilhelm Höpfner, Bleckendorf b. Egeln, *Heizvorrichtung für die Prefswalzen von Maschinen zur Herstellung von Dachpappe und dergl.* Die der Imprägnierungsmasse zugeführte Wärme wird gleichzeitig zur Heizung der Prefswalzen benutzt, indem die letzteren als Hohlkörper ausgebildet und mit W. gefüllt sind und mit einer in der Imprägnierungspfanne gelagerten u. von der heifsen M. umspülten, mit W. gefüllten Rohrschlange derart verbunden sind, dafs bei der Erwärmung das Wasser durch alle Teile der Walze kreisen kann. (Patentbl. **20.** 607. DRP. 103899. 29/7. 98.)

H. Beylard, Colombes, Seine, Frankr., *Vorrichtung zum Glätten von Fäden mit Paraffin, Wachs u. dergl.* Die zu glättenden Fäden werden durch einen mit Löchern versehenen Hohlkörper, der mit Wachs, Paraffin etc. in Kugel- oder anderer Form gefüllt ist, hindurchgeführt. Statt der Löcher können auch Schlitze angebracht werden, in welchem Falle der Faden durch Fadenführer oder dergl. geführt wird. (Patentbl. **20.** 625. DRP. 103902. 14/7. 98.)

Peter Timmermans & Co., Krefeld, *Verfahren zur Hervorbringung verschiedenartiger Moiréwirkungen auf demselben Gewebe.* Verschiedene Moiréwirkungen auf demselben Gewebe werden dadurch hervorgebracht, dafs das Gewebe auf seiner ganzen Fläche in bekannter Weise mit wildem Moiré und hierauf durch Doublieren und Pressung mittels Musterwalzen mit Mustermoiré versehen wird. (Patentbl. **20.** 625. DRP. 103947. 28/7. 98.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Herstellung in Wasser unlöslicher Gelatinekörper.* Faserige MM. wasserdichte Gewebe

und dergl. werden mit Gelatinelsg. getränkt, die nach dem Verfahren des Patentes 95270 hergestellt ist (vgl. C. **98**. I. 589). Erforderlichenfalls wird das erhaltene Prod. in Formen gebracht. Das Verf. kann auch dahin abgeändert werden, daſs man die faserigen MM. oder Gewebe zunächst mit Gelatinelsg. tränkt und diese nachträglich entsprechend dem Verf. des Patentes 91505 (vgl. C. **97**. II. 1190) der Einwirkung des Formaldehyds aussetzt. (Patentbl. **20**. 653. DRP. 104365. 27/2. 94.)

Körber & Künzi, Bonndorf i. B., *Verfahren zur Herstellung von Haargemälden.* Auf einer durchsichtigen Grundfläche werden die sämtlichen Striche des Gemäldes durch Haare gekennzeichnet. Die Rückseite der durchsichtigen Grundfläche wird in entsprechender Weise farbig getönt. Um die Haare geschmeidig und zur Aufnahme eines Klebestoffes geeignet zu machen, werden sie in Leinöl unter Luftabschluſs erhitzt. (Patentbl. **20**. 696. DRP. 104545. 30/8. 98.)

Jakob Hirsch, Wien, *Verfahren zur Herstellung eines Putzmittels.* Zur Herstellung des Putzmittels werden Brot, Schwerspat und Sand gut vermengt und unter Zusatz von Phenol durchgeknetet. Zur Erzielung eines besseren Zusammenhaltens werden Kuhhaare zugesetzt. Das Putzmittel dient zur Reinigung von Plafonds, Tapeten, Bildern und dergl. Auſser der reinigenden Wirkung übt es auch eine desinfizierende Wirkung aus. (Patentbl. **20**. 696. DRP. 104569. 2/8. 98.)

Farben, Anstriche. **Ernest Bailey, Walter Thomas Hey** und **George Reeve Cox**, York, England, *Verfahren zur Herstellung von Bleiweiſs.* Ein elektrischer Strom, welcher von der Oberfläche des in einem geschlossenen Behälter enthaltenen geschmolzenen Bleies nach einem aus Kohle bestehenden, über dem geschmolzenen Blei aufgehängten Pol strömt, verflüchtigt das Blei. Durch den hohlen Kohlepol werden die erforderlichen Gase, Wasser, Essigsäuredampf u. Kohlensäure, in den Bleibehälter eingeleitet. Das durch Mischung des Bleidampfes mit dem Gasgemisch sich bildende Bleiweiſs wird aus dem Bleibehälter nach einem Verdichter weitergeleitet. (Patentbl. **20**. 594. DRP. 103688. 18/10. 98.)

The Velvril Company Limited, London, *Verfahren zur Herstellung eines glänzenden Anstrichs auf Leder.* Die Oberfläche des Leders wird zunächst mit einer schwachen Lösung eines Gemenges von Nitrocellulose und Nitrolinoleïn oder Nitroricinoleïn getränkt, alsdann trägt man weitere Schichten des Gemenges auf die vorbereitete Oberfläche auf und läſst schlieſslich das Lösungsmittel sich verflüchtigen. (Patentbl. **20**. 557. DRP. 103726. 10/12. 97.)

Louis Joseph Ernest Hubou, Le Raincy, Seine et Oise, *Verfahren zur Herstellung von Acetylenschwarz.* In einem geschlossenen Behälter wird unter Luftabschluſs ein Gemisch von Acetylen und Wasserstoff unter Druck, indem man das Gemisch durch einen elektrisch glühend gemachten Draht zur Explosion bringt, zersetzt, wobei der entstehende Wasserstoff bei der folgenden Operation zur Luftverdrängung u. Verdünnung des Acetylens verwendet wird, um die Explosion des Acetylens zu verlangsamen, zu welchem Zweck auch die ursprüngliche Zumischung von Wasserstoff zum Acetylen geschieht. (Patentbl. **20**. 594. DRP. 103862. 16/6. 98.)

Farbstoffe. **Leopold Cassella & Co.**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffes aus Oxydinitrodiphenylamin.* Verschmilzt man das aus p-Amidophenol und 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol, nach Nietzki (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2973) bei Gegenwart von Acetaten, erhältliche p-Oxy-p^1-o^1-dinitrodiphenylamin mit Schwefel u. Schwefelalkali bei 140—160°, so erhält man einen Baumwolle direkt tief blauschwarz färbenden Farbstoff. Die damit erzielten Färbungen sind ohne jede weitere Fixierung absolut waschecht, während der aus p-Nitrophenol dargestellte schwarze Farbstoff (Vidal's Schwarz) Baumwolle zunächst dunkelgrün färbt und erst durch eine für die Festigkeit der Faser sehr nachteilige Chromierung in saurem Bade entwickelt u. fixiert werden muſs. Zum Unterschiede von anderen bekannten analogen Farbstoffen scheint der neue Farbstoff ein in wesentlichen einheitlicher Körper zu sein. Hierauf beruht seine vorteilhafte Eigenschaft, wodurch er sich ebenfalls von den bekannten analogen Farbstoffen unterscheidet, daſs bei der Anwendung im Groſsen in dem gleichen Bade weiter gearbeitet werden kann, ohne daſs die nachfolgenden Färbungen in der Nüance irgend welche Unterschiede zeigen. (Patentbl. **20**. 557. DRP. 103861. 14/10. 97.)

Schluſs der Redaktion: den 23. Okt. 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 20. 15. November.

Apparate.

R. Schaller, *Über Gaswaschapparate und eine schnelle und genaue Methode der Kohlensäurebestimmung.* Zur Reinigung oder Absorption von Gasen kombiniert Vf. das Prinzip der einfachen Gaswaschflasche mit dem der bekannten Absorptionsröhre mit Bimssteinstückchen. Von einem U-Rohre ist der eine Schenkel ein nur dünnes Glasrohr und dient zur Zuleitung des Gases. Das andere Rohr hat die gewöhnliche Weite und wird zu $^1/_4$ bis $^1/_3$ mit der Absorptionsfl. angefüllt. Innerhalb der Fl. liegen kleine runde Glasperlen, die, wenn der App. gewogen werden soll, dünnwandig und hohl zu wählen sind. Der Raum über der Fl. wird mit Bimssteinstückchen oder besser noch mit porösen Thonstückchen angefüllt. Die körnige Füllung zerteilt innerhalb der Fl. die Gasblasen, erhöht hierdurch deren Absorption, aufserhalb der Fl. schränkt sie den toten Raum ein, verhindert ein Hochsteigen und bietet weitere Absorptionsfläche.

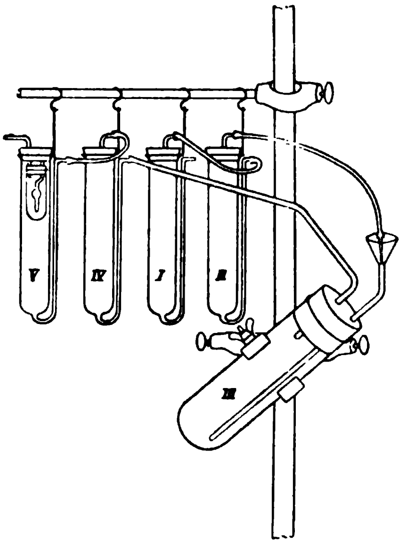


Fig. 42.

Nach demselben Prinzip hat Vf. einen gut wirkenden Kaliapp. konstruiert (V. in Fig. 42). Derselbe wird zur Hälfte mit dünnwandigen Glaskugeln gefüllt, etwa 10 ccm 50%ige KOH zugegeben, im oberen Teile ein kleines, 8 cm langes, mit 1 ccm konz. Schwefelsäure beschicktes Reagierrohr eingesetzt, das mit einem doppelt durchbohrten Korkstopfen verschlossen ist u. die Luft nach dem Passieren des Kalirohres trocknet. Mit diesem App. lassen sich CO_2-Bestimmungen mit grofser Genauigkeit in recht kurzer Zeit ausführen. I und II. sind Absorptionsrohre mit KOH zum Reinigen der Luft, III, ein kurzer weiter Reagiercylinder, dient als Zersetzungsgefäfs. In den Hals des aufgesetzten Trichterrohres wird ein zur Spitze ausgezogenes Glasrohr mit Hilfe eines Gummischlauches eingefügt und dient zum Einlassen der S., IV ist ein mit Schwefels. beschicktes Trockenrohr, V der Kaliapparat. Bei sehr genauen Bestimmungen werden deren zwei genommen. Alle Gefäfse sind auf einem Stativ angebracht. III wird bis eben zum Sieden erhitzt, dann noch 15—20 Minuten Luft durchgeleitet. Der zweite Kaliapp. nimmt gar nicht oder weniger als 0,001 g an Gewicht zu. Die Glasgefäfse werden von C. Gerhardt in Bonn verfertigt. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 878—80. 12/9. Versuchs- und Kontrollstation der Oldenb. Landwirtschaftsgesellschaft.) Woy.

Wilh. Palmaer, *Einfacher Schutz für eingeschmolzene Platindrähte.* Dem Übelstand, dafs in Glas eingeschm. Platindrähte leicht abbrechen, begegnet der Vf. dadurch, dafs er den herausragenden Teil *D* des Drahtes mit einem angeschm., event. passend zu biegenden Glasrohr *R* umgiebt, wie es in Fig. 43, 44 u. 45 dargestellt ist.

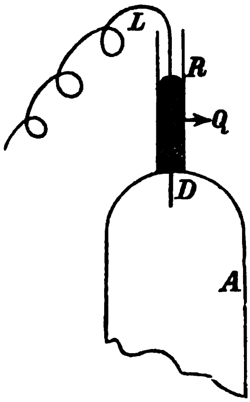


Fig. 43.

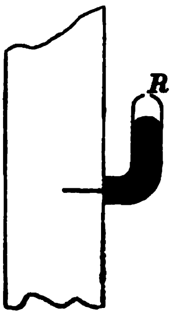


Fig. 44.

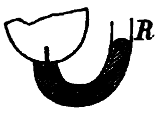
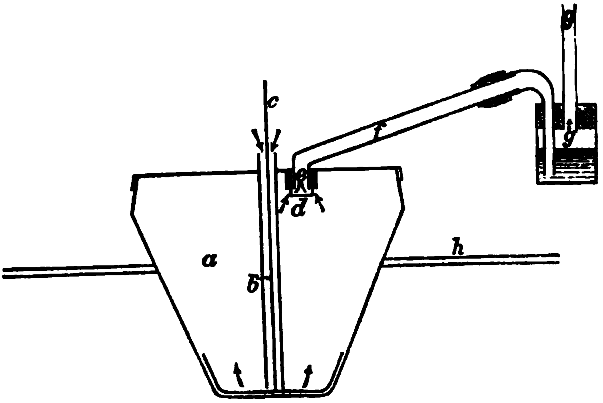
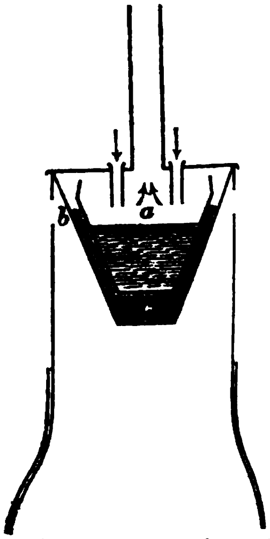


Fig. 45.

Zur Herstellung von Kontakten wird in das an einem Ende event. verengte Röhrchen Quecksilber *Q* eingefüllt, in welches dann der Leitungsdraht *L* eintaucht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2570—71. 23/10. [Sept.] Univ.-Lab. Upsala.) Stelzner.



Durchschnitt des Platinapp. ($^1/_2$ natürl. Gröfse).
Fig. 46.
a = Gefäfs, *b* = Lufteinleitungsrohr, *c* = Rührer, *d* = abnehmbare Kappe, *ef* = Luftableitungsrohr, *g* = kleiner Becher mit Wasser, *h* = Asbestplatte.



Durchschnitt des Verbrennungsofens ($^1/_4$ natürl. Gröfse).
Fig. 47.
a = Platingefäfs, *b* = Eisenofen, *c* = Sand.

G. M. Tucker, *Ein neuer Apparat zur Herstellung von Pflanzenasche für die Analyse.* Der in Fig. 46 abgebildete Apparat stellt eine Vereinfachung, bezw. Ver-

besserung des von SHUTTLEWORTH (J. f. Landw. **47**. 173; C. **99**. II. 144) beschriebenen dar; die Veraschung geschieht auch hier in einem völlig geschlossenen Raum unter Zusatz von essigsaurem Kalk, doch wird die Luft nicht eingeprefst, sondern angesaugt. — Der Deckel des Platinkessels *a* besitzt zwei Öffnungen, eine zentrale mit angelötetem, bis auf den Boden des Kessels gehendem Rohr *b*, durch welches der Platinrührer *c* hindurchgeführt ist, u. eine seitlich gelegene *e*, welche das Platinrohr *f* aufnimmt. An letzteres schliefst sich ein Glasrohr an, welches die austretenden Gase in ein kleines Waschfläschchen *g* leitet, in welche sie etwa mitgerissene flüchtige Aschenbestandteile absetzen; das mechanische Verstreuen von Asche durch den Luftstrom verhindert die Platinkappe *d*, welche die Öffnung *e* lose verschliefst. Das Erhitzen des Kessels *a* geschieht zunächst in einem passend geformten Sandbad (Fig. 47), dann auf einer durchlöcherten Asbestpappe *h* über freier Flamme. Bezugsquelle für den App. ist die Firma HERAEUS in Hanau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2583—85. 23/10. [2/10.] Agrikulturchem. Lab. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

Organische Chemie.

Johannes Thiele, *Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen.* 12. *Über das feste Butadiëndibromid.* (Abhandl. 1—11, S. 38—55.) Butadiën, $CH_2:CH\cdot CH:CH_2$, liefert beim Bromieren in Chloroformlsg. neben geringen Mengen eines flüssigen Dibromids ganz überwiegend ein festes Dibromid, F. 53°, als primäres Einwirkungsprod. (s. dazu GRINER, C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 724; **117**. 553; C. **93**. I. 877; II. 1084), das bei weiterem Bromieren in die beiden Butadiëntetrabromide, von denen das niedrig schm. in gröfserer Menge gebildet wird, übergeht. Dafs das feste Dibromid, entsprechend den vom Vf. vertretenen theoretischen Ansichten, die Br-Atome in 1,4- und nicht in 1,2-Stellung enthält, geht daraus hervor, dafs der durch Einw. von $KMnO_4$-Lsg. zunächst entstehende Glykol bei weiterer Oxydation mit $KMnO_4$ stets mehr als 1 Mol. Bromessigs. liefert, was nur mit der Reaktionsfolge:

$$\begin{matrix}CH_2Br\cdot CH \\ \quad\| \\ \quad HC\cdot CH_2Br\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2Br\cdot CHOH \\ \quad| \\ \quad HOHC\cdot CH_2Br\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2Br\cdot COOH \\ HOOC\cdot CH_2Br\end{matrix}$$

vereinbar ist. Beim Behandeln mit Zn-Staub und A. spaltet das Dibromid beide Br-Atome unter B. von Butadiën ab.

Experimenteller Teil. Darstellung des Butadiëns. *Butadiëntetrabromid.* Amylalkohol wird durch ein 40 mm weites, auf mittlere Rotglut erhitztes Eisenrohr destilliert (350—400 g stündlich) und das gebildete *Butadiën* nach dem Passieren mehrerer gekühlter Kondensationsvorrichtungen in einem gekühlten Kugelapparat in unverd. Br aufgefangen; von den entstandenen Bromiden werden die bei 20 mm Druck bis 100° sd. Anteile abdestilliert, der Rückstand erstarrt beim Erkalten u. wird nach Waschen mit PAe. entweder sogleich oder nach vorherigem Lösen in A. mit Dampf destilliert. Weifse Nadeln (aus A.), F. 117°. Reagiert mit Zn-Staub und A. sehr heftig unter B. von Butadiën, Kp_{718}. —5 bis —4°.

Festes Butadiëndibromid, $CH_2Br\cdot CH:CH\cdot CH_2Br$. Zu einer stark gekühlten Lsg. von Butadiën in Chlf. wird unter stetem Rühren eine Lsg. der nötigen Menge Br im 4—8-fachen Volum Chlf. gegeben; das Chlf. wird im Vakuum verdunstet und der Rückstand mit PAe. gewaschen. Grofse Tafeln oder Blätter (aus PAe.; die letzten PAe.-Mutterlaugen enthalten das flüssige Dibromid), äufserst flüchtig und die Augen reizend, F. 53°; ll. in PAe., Äthyl- und Methylalkohol, sll. in den meisten anderen organ. Lösungsmitteln. Beim Eintropfen einer alkoh. Lsg. des Dibromids in ein h. Gemisch von Zn-Staub und A. entweicht Butadiën; mit der berechneten Menge Br

in Chloroformlsg. entsteht aus dem Dibromid das hochschm. (117°) Tetrabromid zu 30—40%, den Rest macht das bei 36—37° schm. Tetrabromid aus.

1,4-Dibrom-2,3-dioxybutan, $CH_2Br\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CH_2Br$. Entsteht bei 0° bis —2° durch Oxydation des in A. gel. Dibromids mittels 5%ig. $KMnO_4$-Lsg., die mit $MgSO_4$ versetzt ist. Weiße Nadeln (aus Bzl.), F. 87° (GRINER 83°), zl. in W., ll. in A., wl. in k. Bzl. oder Chlf. — *Diacetat.* Weiße Blätter oder Krystallkörner (aus Methylalkohol), F. 100,5° (GRINER 96°). — Das Dibromdioxybutan wird in wss. Lsg. durch 5%ige $KMnO_4$-Lsg. bei nicht über 25° zu Monobromessigsäure, F. 50—51°, oxydiert. (LIEBIG's Ann. **308**. 333—43. 13/10. [5/8.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. der Wiss.) HELLE.

K. Auwers, *Notiz über α-Methyl-α-oxy-i-hexylessigsäure.* Die von AUDEN, PERKIN u. ROSE (Proceedings Chem. Soc. **15**. 162; C. **99**. II. 254) durch Anlagerung von HCN an Acetylisoamylessigester, $CH_3CO\cdot CH(C_5H_{11})\cdot COOC_2H_5$, und Verseifen des Cyanhydrins gewonnene α-Methyl-α-oxy-α'-isoamylbernsteins. (I.) sollte durch Wasserabspaltung in die PERKIN'sche Camphers. (II.) übergeführt werden, ergab aber hierbei ein Derivat der Maleïns. — Auch die analog aus *Isoamylaceton*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_5H_{11}$ dargestellte *α-Methyl-α-oxy-i-hexylessigsäure* (III.) gab bei der Entziehung

I. $HOOC\cdot C(CH_3)\cdot OH \quad HC(CH_3)_2$
$HOOC\cdot CH—CH_2—CH_2$

II. $HOOC\cdot C(CH_3)—C(CH_3)_2$
$HOOC\cdot CH—CH_2—CH_2$

III. $HOOC\cdot C(CH_3)\cdot OH \quad HC(CH_3)_2$
$CH_2—CH_2—CH_2$

von W. keine cyklische, sondern eine ungesättigte S. — Die S. III. ist identisch mit der von PERKIN α-Oxy-β-isoamylisobutters. genannten Substanz, für welche der F. 66° angegeben ist; sie krystallisiert aus Lg. in Nadeln; welche bei 77° schm., in A., Eg., Bzl., Ä. sll. u. in Lg. u. W. wl. sind. — Das krystallinische Ag-Salz, $C_8H_{17}O_3\cdot Ag$, ist, wie auch das Cu-Salz, weiß, es färbt sich am Licht braun u. giebt mit CH_3J den *Methylester*, $C_{10}H_{20}O_3$, eine leicht bewegliche Fl. von fruchtartigem Geruch; Kp_{43}. 127°; Kp_{760}. 215°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2573—75. 23/10. [1/10.] Univ.-Lab. Heidelberg.) STELZNER.

E. Fromm, *Zur Geschichte der Thioacetaldehyde.* Vf. wendet sich gegen einige Ausführungen in KLINGER's vor kurzem erschienener, gleich betitelter Abhandlung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2194; C. **99**. II. 644). Der Satz KLINGER's: „Wer etwa von dem Bau der Trisulfone auf den der Trithioaldehyde schließt, bewegt sich im Zirkel", trifft nicht zu; da bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Sulfongruppen sich immer nur da bilden, wo die Atomverkettung ·C·S·C· vorliegt, Schwefel in anderer Bindung dagegen entweder zu einem Sulfonrest oxydiert oder abgespalten wird, so muß, da die Trithioaldehyde und Trithioketone Trisulfone liefern, im Molekül derselben dreimal der Komplex ·C·S·C· vorhanden sein, was nur bei cyklischen Formeln möglich ist. Da ferner das Trithioformaldehydsulfon 6, das Trithioacetaldehydsulfon 3 und das Trithioacetonsulfon keine durch Halogene, Alkyle oder Alkyle ersetzbare H-Atome enthält, so muß in dem ersten die Gruppe $\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot$, im zweiten die Gruppe $\cdot SO_2\cdot CH(CH_3)\cdot SO_2\cdot$ und im dritten die Gruppe $\cdot SO_2\cdot C(CH_3)_2\cdot SO_2$ dreimal vorkommen, was wiederum nur in den cyklischen Formeln der Fall ist. — Gegen die Erklärung der Isomerie der Trithioaldehyde durch Annahme von *Alloergatie* wendet der Vf. ein, daß sicherlich die verschiedenen Energieverhältnisse im Molekül es nicht allein sind, welche diese Isomerie hervorrufen; weil aber gerade bei den Trithioaldehyden u. -ketonen alle Forderungen u. Voraussagungen der Stereochemie durch das Experiment erfüllt u. bestätigt werden konnten, so liegt kein Grund vor,

hier die frühere stereochemische Hypothese durch eine andere zu ersetzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2650—53. 23/10. [4/10.] Medizin. Abteil. d. Univ.-Lab. Freiburg i. Bg.)

STELZNER.

B. Tollens, *Über Methylenglucose aus Glucose, Formaldehyd und Salzsäure, ein neues Glucosid.* Die Einführung der Methylengruppe, welche bei den Manniten, Kohlehydratss. und ähnlichen Substanzen bereits gelungen ist (LIEBIG's Ann. **289**. 20; **292**. 31. 40; **299**. 316; C. **96**. I. 195. 1265; II. 471—73; **97**. II. 1106), erwies sich bei den Glykosen als mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Bisher gelang es nur, aus der *Glucose* durch monatelanges Stehenlassen von 10 Tln. amerikanischem Traubenzucker mit 10 Tln. 40%ig. Formaldehydlsg. und je 1 Tl. konz. Salzs. u. Eg. ein krystallisiertes Produkt zu erhalten: *Methylenglucose*, $C_6H_{10}(CH_2)O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Nädelchen aus W., die gegen 100° wasserfrei werden, bei 179—180° sintern und bei 187—189° schm.; $[\alpha]_D = +9,4°$; reduziert FEHLING'sche Lsg. viel schwächer als Glucose; wird durch Bierhefe nicht (oder nur äufserst langsam?) vergoren; giebt die Phloroglucinprobe (LIEBIG's Ann. **299**. 317; C. **97**. II. 1106) sehr deutlich u. liefert das Osazon, $C_{19}H_{22}N_4O_4$, ein hellgelbes Pulver, welches aus A. + etwas W. umkrystallisiert, gegen 160° sintert und bei 164—166° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2585—88. 23/10. [2/10.] Agrikulturchem. Lab. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

O. v. Faber und **B. Tollens**, *Untersuchungen über die Oxycellulose.* Über die bei der Oxydation verschiedener Celluloscarten durch wechselnde Mittel entstehenden Prodd. stimmen die bisherigen Angaben nicht überein (vgl. auch BUMCKE, WOLFFENSTEIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2493; C. **99**. II. 752); die Vff. klären nun diese Widersprüche dahin auf, dafs die „*Oxycellulosen*" chemische Verbb. von 1—4 Cellulosegruppen mit dem eigentlichen, „*Celloxin*" genannten Oxydationsprod. sind. Dieses Celloxin hat sich nicht als solches isolieren lassen; es besitzt jedoch wahrscheinlich die Zus. $C_6H_8O_6$ eines Glucuronsäurelaktons; beim Kochen der Oxycellulosen mit Kalk und W. hinterbleibt Cellulose, während das Celloxin unter B. von *Isosaccharinsäure*, $C_6H_{12}O_6$, und einer *Dioxybuttersäure*, $C_4H_8O_4$, gel. wird. Die letztere S. wurde in Form von meist amorphen hygroskopischen Salzen analysiert; sie ist optisch aktiv; die spez. Drehung betrug bei frischen Lsgg. —2,6°, nach zwei Tagen jedoch +13,7°. Da die S. unter der Einw. von alkal. Jodlsgg. Jodoform gab, so ist zu folgern, dafs sie Methyl neben einer oxydierbaren Gruppe enthält und mithin die Formel $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH$, bezw. $HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot COOH$ besitzt. — Erwärmt man 100 g *Fichtenspäne* mit 1 kg Salpeters. der D. 1,4 und 200 ccm W. 6 Stdn., so bildet sich ein weifses Pulver, das u. Mkr. die faserige Struktur des Holzes noch deutlich zeigt und der Zus. $C_{18}H_{28}O_{16} = 2C_6H_{10}O_5 + C_6H_8O_6$ entsprach; läfst man dagegen die S. nur 3 Stdn. auf das Holz einwirken, so bildet sich eine Oxycellulose von ähnlichen Eigenschaften, jedoch der Formel $C_{24}H_{38}O_{21} = 3C_6H_{10}O_5 + C_6H_8O_6$. Beide Prodd. geben bei der Dest. mit Salzs. der D. 1,06 gegen 7% Furfurol, werden von verd. Schwefels. bei 100° nur wenig, bei 140° jedoch stärker unter B. gummiartiger, FEHLING'sche Lsg. reduzierender Stoffe angegriffen; auch die Oxycellulosen selbst reduzieren FEHLING'sche Lsg. in der Hitze energisch und geben bei kurzem Erwärmen mit verd. NaOH eine goldgelbe Lsg. — Eine Substanz von im wesentlichen den gleichen Eigenschaften, jedoch der Zus. $C_{30}H_{48}O_{26} = 4C_6H_{10}O_5 + C_6H_8O_6$ wird bei $2\frac{1}{2}$-stündigem Kochen reiner *Baumwolle* (Verbandwatte) mit Salpeters. der D. 1,3 erhalten; unterwirft man letztere Oxycellulose noch einer weiteren $1\frac{1}{2}$-stünd. Einw. der S., so liefert sie ein neues Prod. der Formel $C_{24}H_{38}O_{21} = 3C_6H_{10}O_5 + C_6H_8O_6$, welches in feuchtem Zustande gallertartig ist, sich leicht in verd. Alkalien und NH_3 löst, FEHLING'sche Lsg. sehr stark reduziert, mit h. verd. NaOH ebenfalls eine gelbe Färbung zeigt und bei der Dest. mit Salzs. 3,2% Furfurol giebt. — Eine Oxycellulose $C_{12}H_{20}O_{11} = C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$ (bezw. $C_6H_8O_6$?) von etwas ab-

weichenden Eigenschaften entsteht durch Einw. von Brom, kohlens. Ca und W. auf Baumwolle; das Prod., ein weißes Pulver, in welchem sich u. Mkr. zahllose zerfallene Faserstückchen zeigen, ist unl. in verd. Alkalien und NH_3, reduziert Fehling'sche Lsg., giebt mit Chlorzink-Jodlsg. eine blauviolette und mit fuchsinschwefliger S. eine violette Färbung; beim Erwärmen mit NaOH tritt die für Oxycellulosen charakteristische gelbe Farbe der Fl. auf; durch Dest. mit Salzs. lassen sich etwa 1,6°/₀ Furfurol gewinnen. — Als Nebenprodukte bei der Oxydation von Cellulose erhält man *Zuckersäure*, $C_6H_{10}O_8$, und sauerstoffreiche SS. mit 4 oder 5 Atomen Kohlenstoff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2589—2601. 23/10. [2/10.] Agrikulturchem. Lab. d. Univ. Göttingen.) Stelzner.

J. A. Le Bel, *Über die Stereochemie des Stickstoffes.* Veranlafst durch die Arbeit von Marckwald (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 560; C. **99**. I. 842) beschreibt Vf. genauer die Darst. der linksdrehenden Base, welche seit der ersten Publikation mehrmals mit Erfolg vom Vf. gewonnen worden ist. Marckwald hat die Radikale nicht in derselben Reihenfolge eingeführt wie der Vf. Die früheren Behauptungen des Vf.'s (C. r. d. l'Acad. des sciences **112**. 724) können alle aufrecht erhalten werden. Damals wufste der Vf. nicht, dafs die bei der Einw. von HCl entstehende isomere β-Verb. giftig ist, und dafs dieselbe manchmal vorherrscht. Dieser Umstand hat wahrscheinlich bei den Marckwald'schen Verss. hindernd gewirkt. Die Einzelheiten des vom Vf. eingeschlagenen Verf. sind folgende: 1. Isobutylpropyläthylamin. Auf gewöhnliches Isobutylamin liefs Vf. $^1/_2$ Äquivalent Propyljodid einwirken, durch Fraktionieren der getrockneten Reaktionsprodd. wurde *Isobutylpropylamin*, Kp. 125° isoliert. Bei Einw. von C_2H_5J giebt diese Base *Isobutylpropyläthylamin*, Kp. 146°. Die Einführung von Methyl in Isobutylpropyläthylamin erfolgt durch Mischen mit einem grofsen Überschufs von JCH_3 von Isobutylpropyläthylamin, ohne zu kühlen, und schliefsliches Erhitzen des Gemisches auf 120°. Durch Behandeln des vom CH_3J befreiten Reaktionsprod. mit Chlorblei und AgCl wird J durch Cl ersetzt, die Metalle durch H_2S entfernt und unter mehrmaligem Ersatz des W. das Prod. eingedampft.

2. Einzelheiten für die Kulturen: Man wendet eine 2°/₀ige Lsg. des auf dem Wasserbade konz. Sirups, etwas Liebigextrakt und die gewöhnlichen Salze an und macht eine Einsaat von Penicillium. Die Kultur findet in offenen Gefäfsen statt, sobald die Bakterien sich entwickeln, mufs man die Fl. mittels des Polarimeters und mittels Lackmus kontrollieren, um die Fl. sauer zu erhalten. Manchmal ging die Kultur zu Grunde, dann wurde sie durch aus der Luft kommende Keime der Vers. gut zu Ende geführt. Wenn die Bakterienkultur dick und grün gefärbt war, wurde stets ein Drehungsvermögen beobachtet. War die Kultur zu dünn und weifs, dann wurde keine optisch aktive Substanz erhalten, und man mufste von neuem mit $PbCl_2$ behandeln. Durch Ausfällen des Nd. mittels Bleiacetatlsg. wurde nach der Einw. von H_2S eine essigs. Lsg. erhalten, auf welcher die Kultur leichter erfolgt. Verfolgt man den Vers. nicht genau mit dem Polarimeter, so kann man gerade den Augenblick treffen, wo das Drehungsvermögen der beiden isomeren Verbb. einander kompensiert, ein Zeitpunkt, an welchem die Kultur gewöhnlich stationär ist.

Zweifellos ist durch die Verss. des Vf.'s die optische Isomerie bei den Verbb. mit vier verschiedenen Radikalen am N-Atom und mit wenigstens 10 C-Atomen nachgewiesen. Diese beiden Isomeren sind aber wenig beständig bei den weniger Kohlenstoff enthaltenden Verbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 548—50. [9/10.*].) Hesse.

O. Emmerling, *Versuche zur Darstellung einer Diaminovaleriansäure.* Bevor von Ellinger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3183; C. **99**. I. 338) der Nachweis erbracht wurde, dafs das Ornithin eine α,δ-Diaminovalerians. ist, beschäftigte sich der

Vf. mit der Synthese einer γ-δ-Diaminovalerians. Er ging von der Allylessigsäure, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, aus, verwandelte diese unter sorgfältiger Fernhaltung von Feuchtigkeit in γ,δ-Dibromvalerians., $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (Blättchen aus viel PAe., F. 57°; vergl. MESSERSCHMIDT, LIEBIG's Ann. **208**. 93) und erhitzte letztere mit wss. oder alkoh. NH_3. Hierbei entstand nicht die erwartete Diaminos., sondern das Anhydrid einer γ-Oxy-δ-aminovaleriansäure, das *γ-Oxy-α-piperidon*,

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \\ HO \cdot \overset{|}{C}H \cdot CH_2 \cdot \overset{|}{N}H \end{array}$$

Glänzende, weiße, nach HINTZE monosymmetrische Krystalle aus A., F. 145°; sll. in W., A.; wl. in $CHCl_3$; unl. in Ä., Bzl., PAe.; die neutral reagierende wss. Lsg. schmeckt schwach süß und giebt mit Phosphorwolframs. einen gelbweißen, krystallinischen Nd. — Durch Kochen der S. mit Barytw. bildet sich das Ba-Salz $(C_5H_{10}NO_3)_2Ba$ der *γ-Oxy-δ-aminovaleriansäure*, das aus A. durch Ä. als weißes, äußerst hygroskopisches Pulver gefällt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2682—85. 23/10. [10/10.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

Emil Fischer und **Friedrich Ach**, *Über die Isomerie der Methylharnsäuren*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2721—49. — C. **99**. II. 422.) STELZNER.

M. Krüger u. **P. Schmidt**, *Über das Verhalten von Theobromin, Paraxanthin und 3-Methylxanthin im Organismus.* Die Angabe von BONDZYŃSKI u. GOTTLIEB (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **36**. 45; Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1117; C. **95**. II. 55), daß nach Verabreichung von *Theobromin* (3,7-Dimethylxanthin) an Hunde, Kaninchen u. Menschen im Harn *Heteroxanthin* (7-Methylxanthin) auftritt, ist dahin zu ergänzen, daß sich neben diesem auch *3-Methylxanthin* vorfindet, und zwar beim Hunde und Kaninchen in verschiedener Menge. Auf 100 g verfüttertes Theobromin berechnet, fanden sich im Kaninchenharn: 16,05 g Theobromin, 14,31 g 7-Methylxanthin und 0,91 g 3-Methylxanthin, im Hundeharn dagegen: 51,35 g Theobromin, 0,625 g 7-Methylxanthin und 2,895 g 3-Methylxanthin. — Die von KRÜGER und SALOMON ausgesprochene Vermutung, daß das im menschlichen Harn aufgefundene *1-Methylxanthin* aus *Paraxanthin* (*1,7-Dimethylxanthin*) hervorgegangen sein möchte, hat durch Verss. am Kaninchen Bestätigung gefunden. Als an zwei Kaninchen innerhalb 22 Tagen 12 g Paraxanthin in Dosen von 0,1—0,3 g verfüttert wurden, ließen sich aus dem Harn, neben 0,942 g unverändertem 1,7-Dimethylxanthin, 0,14 g 1-Methylxanthin isolieren; da das Verf. zur Abscheidung dieser Basen jedoch ein noch unvollkommenes war, so dürften die thatsächlich vorhandenen Mengen wesentlich größer gewesen sein. — Ein Abbau der methylierten Xanthine bis zum *Xanthin* selbst findet, wie diesbezügliche Verss. ergeben haben, im Organismus nicht statt die von ALBANESE nur durch den positiven Ausfall einiger Farbenrkk. gestützte Angabe, daß im Kaninchenharn nach Verfütterung von Caffeïn Xanthin auftritt, ist irrtümlich. — Als zweckmäßiges *Verfahren zur Isolierung der Purinkörper aus Harn* hat sich das folgende bewährt: Man fällt zunächst in der Siedehitze mit $NaHSO_3$ und Cu-Sulfat und kocht die aus dem Kupfernd. in Freiheit gesetzten Basen behufs Zerstörung der Harns. mit Braunstein in schwach essigsaurer Lsg. Dann scheidet man das gel. Mangan mit Ammoniumcarbonat und NH_3 ab, worauf aus dem mit Schwefels. neutralisierten Filtrat die Purinbasen nochmals wie oben gefällt, in üblicher Weise freigemacht und in Form wl. Verbb. von einander getrennt werden. — Bei den erwähnten Verss. mit Paraxanthin konnte man dieses durch Umkrystallisieren des Basengemisches aus W. rein erhalten, den Rest als Na-Salz abscheiden und aus dem Filtrat das 1-Methylxanthin als Silbernitratdoppelsalz fällen. — Nach Verabreichung von Theobromin wurde das 7-Methylxanthin als Na-Salz gefällt, aus dem Filtrat das 3-Methylxanthin gewonnen u. durch Umkrystallisieren aus W. + einigen Tropfen Salzsäure rein erhalten. Etwa vorhandenes, leichter l. Xanthin wird dann

durch Überführung in das Nitrat oder $AgNO_3$-Doppelsalz identifiziert. — Zum Nachweis von Theobromin fällt man in schwefelsaurer Fl. mit Phosphorwolframs., macht aus dem Nd. die Basen frei und vermischt deren konz. Lsg. mit ammoniakalischer Silberlsg.; Theobrominsilber bleibt hierbei gel. und kann durch Einleiten von CO_2 gefällt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2677—82. 23/10. [13/10.] Chem. Abteil. d. physiolog. Inst. Berlin.) STELZNER.

P. Walden, *Über die Spaltung racemischer Verbindungen in ihre aktiven Bestandteile.* Angeregt durch die Mitteilung von MARCKWALD und MACKENZIE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2130; C. **99**. II. 802) berichtet Vf. über Verss., die er in ähnlichem Sinne angestellt, jetzt aber abgebrochen hat. Er ging hierbei von der Absicht aus, durch Anwendung eines asymmetrischen Mediums, sowie durch unvollvollkommene Umsetzung mit asymmetrischen Substanzen, racemische Verbb. in ihre aktiven Komponenten zu spalten. Er liefs einmal auf α-Brompropionsäurebromid (42 g) nur die halbe der zur Esterifizierung notwendigen Menge l-Amylalkohol einwirken. Es entstand dabei ein Ester von höherer Aktivität, als bei Anwendung eines Überschusses von aktivem A., also wahrscheinlich ein Gemisch von racemischem Ester mit solchem der rechtsdrehenden α-Brompropionsäure. Ähnlich ist der Verlauf, wenn man das Silbersalz der racemischen Methylbernsteinss. mit einer ungenügenden Menge aktiven Amyljodids reagieren läfst. Es entsteht ein Ester von geringerer Rechtsaktivität, als bei Verwendung der genügenden Menge Jodid, also auch wahrscheinlich ein Gemenge von racemischem Ester mit solchem der l-Säure. Praktisch verwertbar scheint die Methode jedoch nicht zu sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2703—6. 3/10. [7/10.*] Riga. Polytechnikum.) POSNER.

P. Walden, *Über das Verhalten der l-Äpfelsäure beim Erhitzen.* 1. Verhalten der Äpfelsäure bei 100° an der Luft. Erhitzt man käufliche körnige Äpfels. in einer Schale 24 Stdn. im kochenden Wassertrockenschrank, so schm. dieselbe erst und geht dann in einen weifslichen Sirup von sehr hoher Aktivität ($[\alpha]_D = -18{,}8°$ gegen $-6{,}0°$ der l-Äpfels. in Aceton) über. — Wahrscheinlich hat sich ein *Anhydroprodukt*, $C_8H_{10}O_9$, von der Zus.
$$\begin{array}{l}HOOC\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\\ \qquad\qquad\quad HOOC\cdot CH_2\cdot \overset{|}{C}H\cdot COOH\end{array}$$
gebildet. Esterifiziert man diese Anhydrosäure mit Methylalkohol, so resultiert gewöhnlicher l-Äpfelsäureester. Daneben entsteht eine krystallisierende Substanz vom F. 101—102°, der Vf. die Formel
$$\begin{array}{l}\quad OOC\cdot CH_2\cdot CH\cdot COOCH_3\\ CH_3O\cdot OC\cdot \overset{|}{C}H\cdot CH_2\cdot \overset{|}{C}OO\end{array}$$
zuerteilt, u. die schon von ABERSON (Z. physik. Ch. **17**. 248—56) aus der Crassulaceenäpfels. erhalten wurde. Sie entsteht auch bei der Veresterung mittels des Silbersalzes und Jodmethyls. Erhitzt man die Anhydrosäure mit W. im Rohr auf 135°, so wird sie in gewöhnliche Äpfels. zurückverwandelt.

2. Verhalten der l-Äpfelsäure bei höherer Temperatur im Vakuum. Erhitzt man Äpfels. bei 25 mm Druck bis auf 160°, so erhält man die gleiche Anhydros., $C_8H_{10}O_9$, aber in reinerer Form und von höherem Drehungsvermögen. In Aceton: $c = 5{,}6$, $[\alpha]_D = -21{,}4°$. In W.: $c = 4$, $[\alpha]_D = -16{,}2°$. Sie ist in k. wss. Lsg. mehrere Tage beständig, wird aber beim Eindampfen mit W. teilweise aufgespalten. Sie giebt ein Silbersalz, $C_5H_7O_5(COOAg)_3$, als gelblichen Nd.

3. Verhalten der l-Äpfelsäure bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen im Vakuum. Erhitzt man die S. bei 40—60 mm Druck ca. drei Stunden auf 180°, so erhält man eine porzellanartige M., die bis auf geringe Mengen Fumars. leicht in Aceton l. ist u. eine *Anhydrosäure*, $C_8H_8O_8$, darstellt. Sie besitzt eine spezifische Drehung $[\alpha]_D = -20{,}8°$ (Aceton $c = 4{,}8°$) und ist gegen kaltes W.

sehr beständig. Vermutlich liegt ein Doppellakton (Malid) von nebenstehender Formel vor. Durch Erhitzen mit verd. Kalilauge wird sie in gewöhnliche Äpfels. zurückverwandelt. Sie entsteht auch durch kurzes Erhitzen der Äpfels. auf ca. 210° u. scheint dann reiner zu sein. $[\alpha]_D$ in Aceton = —24,6 (c = 6), in W. = —17,5 (c = 5). Es zeigte sich bei diesem Erhitzen, dafs Äpfels. teilweise unzers. sublimiert. Zum Schlufs diskutiert Vf. die verschiedenen möglichen Anhydridformen der Äpfels. mit Rücksicht auf die oben beschriebenen Verbb. Die Isomerie der Äpfels. mit der Crassulaceens. von ABERSON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1443; C. **98**. II. 274) ist noch völlig unaufgeklärt. Optische Antipoden können beide nicht sein, weil sie nahezu gleich stark linksdrehende Anhydride geben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2706—21. August. [7/10.*] Riga. Polytechnikum.)

$$\begin{array}{l} HOOC\cdot CH\cdot CH_2\cdot COO \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ OOC\cdot CH\cdot CH\cdot COOH \end{array}$$

POSNER.

Knut Ström, *Über die chemische Zusammensetzung des norwegischen Nadelholzteers* (vgl. NENCKI und SIEBER, Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **33**. 1; C. **94**. I. 223). Der stark sauer reagierende, rotbraune, in A., Aceton, Ä., Chlf. u. Bzl. ll. Teer von D^{15}. 1,068 enthielt 4,75% flüchtige SS. (auf Essigs. berechnet), 11% Phenole und 61% KW-stoffe. Die flüchtigen SS. bestanden vorwiegend aus Ameisens. und Essigs. (85—90% der Gesamtss.), Propions., normale Butters., Valerians. von RENARD (im Fichtenharz aufgefunden, Kp. 173—175°), normale Valerians., Methylpropylessigs., normale Caprons., Önanths., normale Caprylsäure. Aufserdem waren wahrscheinlich Pelargons., Caprins. und inaktive Pimars. vorhanden. Ungesättigte SS. wurden nicht gefunden. — Die isolierten Phenole, deren Trennung durch Fraktionierung wenig erfolgreich war — dieselbe gelang gut durch Darst. kryst. Pikrate oder auch Benzoylverbb. —, bestanden aus Kresol, Guajakol, Kreosol, Äthylguajakol, Phenol, $C_{11}H_{16}O_2$ und $C_{12}H_{14}O_2$. — Von den KW-stoffen waren ca. 14% fest (enthielten Reten, $C_{18}H_{18}$) u. ca. 86% flüssig. (Arch. der Pharm. **237**. 525—43. 14/10. [20/7.] Christiania. Pharmakol. Univ.-Inst.) V. SODEN.

Frédéric Reverdin u. F. Eckhard, *Über einige Chloranisidine und über das m-Chloranisol*. Bei der Nitrierung des p-Brom- u. p-Jodphenetols, sowie des p-Jodanisols tritt bekanntlich eine Wanderung des Halogenatoms ein, während diese Erscheinung beim p-Bromanisol nicht so deutlich ist; zur Ergänzung der früheren Versuche (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 997. 2595; **32**. 152; C. **96**. I. 1101; **97**. I. 37; **99**. I. 615) wurden jetzt auch o- und p-Chloranisol nitriert, wobei sich ergab, dafs das Cl seinen Platz nicht verändert. — *o-Chlor-p-nitroanisol*, $(CH_3O)^1\cdot C_6H_3(Cl)^2\cdot(NO_2)^4$, entsteht durch Eintragen von Salpeters. der D. 1,4 in o-Chloranisol; Nadeln; F. 95°; ist identisch mit der Substanz, welche erhalten wird, wenn man in *o-Amino-p-nitranisol*, $(CH_3O)^1\cdot C_6H_3(NH_2)^2\cdot(NO_2)^4$ (F. 117—118°), die NH_2-Gruppe durch Cl ersetzt. — Die Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl ergab *o-Chlor-p-anisidin*, $(CH_3O)^1\cdot C_6H_3(Cl)^2\cdot(NH_2)^4$; Nädelchen aus PAe.; F. 62°; ll. in A., Ä., Bzl. — Acetylprod. Nadeln aus Wasser; F. 94°. — Pikrat. Gelbe, fächerförmige Nadeln aus verd. A.; F. 186° unter Zers. — Ersetzt man in dieser Base NH_2 durch H und nitriert dann, so bildet sich ebenfalls das bei 95° schm. Nitroderivat. — Bei der Nitrierung des p-Chloranisols entsteht neben dem bei 98° schm., mit Wasserdampf flüchtigen *o-Chlor-o-nitroanisol*, $(CH_3O)^1\cdot C_6H_3(Cl)^4\cdot(NO_2)^2$, *o,o'-Dinitro-p-chlorphenol*, $(HO)^1\cdot C_6H_2\cdot(NO_2)^{2,6}\cdot(Cl)^4$; gelbliche Nadeln aus PAe.; F. 80°; giebt mit Anilin ein bei 137° schm. Prod. — *p-Chlor-o-anisidin*, $(CH_3O)^1\cdot C_6H_3(NH_2)^2\cdot(Cl)^4$, geht aus dem p-Chlor-o-nitranisol durch Behandlung mit $SnCl_2$ + HCl hervor; Nadeln; F. 82°; flüchtig mit Wasserdampf; ll. in A., Bzl., Ä.; wl. in PAe. — Acetylderivat. Nädelchen aus W.; F. 104°. — Pikrat. Gelbliche Nadeln; F. 194° unter Zers. — Substituiert man in dieser Base die NH_2-Gruppe durch H und nitriert das so gewonnene Chloranisol,

so bildet sich wieder das bei 98° schm. Nitroprod.; ersetzt man NH_2 durch Cl, so entsteht das *o-p-Dichloranisol*, $(CH_3O)^1 \cdot C_6H_3(Cl)_2^{2,4}$, von HUGOUNENQ (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **2**. 273; C. **89**. II. 790); Nadeln aus A.; F. 26—27°; flüchtig mit Wasserdampf. — Der von HEROLD (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1684) als Nebenprod. bei der Darst. des o-Anisidins durch Reduktion von o-Nitroanisol mit Sn + HCl gewonnenen Base hat BEILSTEIN (Handbuch, II. 726) die Formel $(CH_3O)^1 \cdot C_6H_3 \cdot (NH_2)^2 \cdot (Cl)^4$ zugesprochen; es liegt jedoch, wie die folgenden Versuche zeigen, ein *m'-Chlor-o-anisidin*, $(CH_3O)^1 \cdot C_6H_3(NH_2)^2 \cdot (Cl)^5$, vor. Die HEROLD'sche Base vom F. 52° liefert durch Elimination der NH_2-Gruppe m-Chloranisol (s. u.), welches bei der Nitrierung ein *o-Nitro-m'-chloranisol*, $(CH_3O)^1 \cdot C_6H_3(NO_2)^2 \cdot (Cl)^5$, ergiebt; gelbliche Nadeln aus PAe.; F. 58°; flüchtig mit Wasserdampf. — Reduziert man das *m'-Nitro-o-acetanisidin*, $(CH_3O)^1 \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)^2 \cdot (NO_2)^5$, der Fabrik chemischer Prodd. zu Thann und Mülhausen (Brevet. franç. 271 908), das bei 153—154° schmilzt, mit Fe + HCl, diazotiert die krystallinische M. u. ersetzt nach SANDMEYER den Diazokomplex durch Cl, so erhält man ebenfalls die HEROLD'sche Base. Beim Ersatz der NH_2-Gruppe durch Cl entstand *o,m'-Dichloranisol*, $(CH_3O)^1 \cdot C_6H_3(Cl)_2^{2,5}$; mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, das in der Kältemischung erstarrt, und dann, aus A. umkrystallisiert, bei 24° schm. — Führt man in das *m'-Nitro-o-anisidin*, $(CH_3O)^1 \cdot C_6H_3 \cdot (NH_2)^2 \cdot (NO_2)^5$, vom F. 139—140°, an die Stelle der Aminogruppe Cl ein, so erhält man *m'-Nitro-o-chloranisol*, $(CH_3O)^1 \cdot C_6H_3(Cl)^2 \cdot (NH_2)^5$; gelbliche Nadeln aus Bzn.; F. 83°; flüchtig mit Wasserdampf; liefert, mit $SnCl_2$ + HCl reduziert, *o-Chlor-m'-anisidin*, $(CH_3O)^1 \cdot C_6H_3(Cl)^2 \cdot (NH_2)^5$, Nädelchen aus PAe. + Bzl., die bei 77° schm. und mit Wasserdampf flüchtig sind. — Acetylderivat. Nadeln aus W.; F. 122°. — Vergleicht man die Ausfärbungen, welche durch Kuppelung der Diazoderivate des o-Anisidins u. der chlorierten o-Anisidine auf mit β-Naphtol präparierter Baumwolle entstehen, so findet sich, dafs — analog wie bei den Derivaten des Phenetidins (REVERDIN, DÜRING, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 152; C. **99**. I. 616) — die bräunlichviolette Nuance des halogenfreien Azofarbstoffes durch das Cl verändert wird, u. zwar um so stärker, je näher das Cl der Azogruppe steht. — Zur Darstellung des *m-Chloranisols*, $(CH_3O)^1 \cdot C_6H_4(Cl)^3$, entfernten die Vff. aus dem m'-Nitro-o-anisidin die NH_2-Gruppe, reduzierten das so erhaltene m-Nitroanisol u. ersetzten im m-Anisidin NH_2 durch Cl; gelbliches, mit Dampf flüchtiges Öl; Kp_{738}. 191—192°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2622—27. 23/10. [2/10.] Genf.) STELZNER.

Amand Valeur, *Über die volumetrische Bestimmung der Chinonderivate des Benzols.* Die Unterss. des Vf.'s haben gezeigt, dafs ein Gemenge von HCl und KJ nach der Gleichung:

$$C_6H_4O_2 + 2HCl + 2KJ = C_6H_6O_2 + 2KCl + J_2,$$

auf Chinone einwirkt. Die Ermittelung des ausgeschiedenen Jods ermöglicht also eine quantitative Bestimmung des Chinons. Zur Ausführung dieser Bestimmung werden ca. 0,2 g Chinon in 95%igem A. gel., ein schnell hergestelltes Gemisch von 20 ccm einer 10%igen Lsg. von KJ u. 20 ccm konz. HCl, welches mit dem gleichen Vol. 95%igen A. versetzt und abgekühlt worden ist, zu der Chinonlsg. gesetzt und das ausgeschiedene Jod mit Hyposulfit titriert (1 l der Lsg. = 12,7 g Jod). Das Gemisch von HCl und KJ mufs erst hergestellt und zusammen zu der Chinonlsg. gefügt werden.

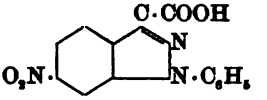
Aus den Beleganalysen, welche Vf. mitteilt, ergiebt sich die Brauchbarkeit und Genauigkeit der Methode. Die Resultate sind noch bei Anwendung von 1 cg Chinon genügend genau.

Die Methode ist mehrfacher Anwendung fähig. Sie kann z. B. zur Bestimmung der Löslichkeit der Chinone in W. und A. und zur Ermittelung des Verlaufes der

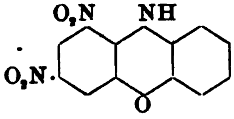
Oxydation eines Chinons durch ein lösliches Ferment benutzt werden. Auch kann man die Methode anwenden, um die *Zusammensetzung unbeständiger Chinonverbindungen* festzustellen. So ergab sich bei der Analyse von gewöhnlichem *Chinhydron*, daſs dasselbe die Formel $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_6O_2$ hat, daſs es also aus gleichen Molekülen Chinon und Hydrochinonen besteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 552—53. [9/10.*].) Hesse.

Alfred Werner und **Th. Herberger**, *Über Ringschlüsse unter Abspaltung aromatisch gebundener Nitrogruppen.* Die Nitrogruppe, welche in aromatischen Kernen im allgemeinen, wie bekannt, sehr fest haftet, läſst sich in einigen Fällen, wenn hierdurch Gelegenheit zur B. neuer Ringsysteme gegeben wird, durch Alkali abspalten; so erhielt V. Meyer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 319; C. **89**. I. 374) aus dem Phenylhydrazon des o,p-Dinitrophenylglyoxylsäureesters, $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, Nitrophenylisindazolcarbons. (I.) und Turpin (J. Chem. Soc. London **59**. 714; C. **91**. II. 747) aus Pikryl-o-aminophenol, $(O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, ein Dinitrophenoxazin (II.); Kehrmann und Messinger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2375; C. **93**. II. 1005) haben analog das Pikryl-o-phenylendiamin, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$, in ein Dihydrophenazinderivat (III.), übergeführt, und Kehrmann hat neuerdings (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2601; C. **99**. II. 911) in gleicher Weise aus dem Pikryl-o-aminothiophenol, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SH$, das 6,8-Dinitrophen-

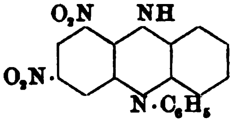
I.



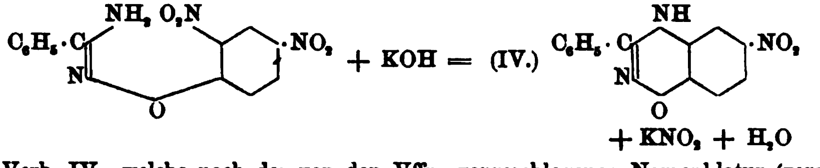
II.



III.



thiazin dargestellt. Wie die Vff. nun gefunden haben, zeigen auch Verbb. vom Typus des Benzenylamidoxim-o,p-dinitrophenyläthers die gleiche Rk.; erwärmt man sie mit alkoh. KOH, so färbt sich die Lsg. intensiv blau, und nach Zusatz von SS. fallen aus der nunmehr gelb gefärbten Fl. Benzazoxazinderivate aus; so entsteht z. B. aus dem erwähnten Äther nach der Gleichung:

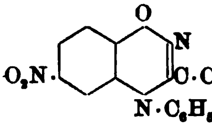


die Verb. IV., welche nach der von den Vffn. vorgeschlagenen Nomenklatur (vergl. Schema VII.) 3-Phenyl-6-nitro-2,4-Δ^2-benzazoxazin zu benennen ist. Mehrere der vom Typus IV. dargestellten Substanzen existieren in zwei verschieden gefärbten Modifikationen; dies läſst darauf schlieſsen, daſs das H-Atom der NH-Gruppe labil ist und leicht zu dem zweiten N-Atom hinwandert, wodurch 2,4-Δ^3-Benzazoxazine entstehen würden; Körper, in welchen die NH-Gruppe alkyliert ist, zeigen diese Umwandlung nicht mehr.

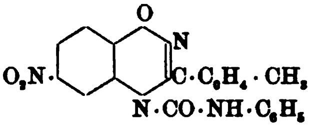
Experimenteller Teil. Kocht man den *Benzenylamidoxim-2,4-dinitrophenyläther* (Werner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1656; C. **94**. II. 235) mit A. und verd. KOH, so entsteht nach obiger Gleichung das *3-Phenyl-6-nitro-2,4-Δ^2-benzazoxazin* (IV.); rotbraune, pleochroitische Prismen aus verdd., gelbe, büschelförmige Prismen und Blättchen aus konzz. $CHCl_3$-Lsgg., die sich bei 168° dunkelrot färben und bei 173° schm. — Zur Gewinnung des *Benzenylanilidoxim-o,p-dinitrophenyläthers*, $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot C_6H_5):N \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, diente das *Benzenylanilidoxim*, $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot C_6H_5):N \cdot OH$, welches von H. Müller (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1669) aus Thiobenz-

anilid und Hydroxylamin erhalten worden ist und von den Vffn. aus Benzhydroximsäurechlorid, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot Cl$, und Anilin in Ä. dargestellt wurde; Nadeln aus A.; F. 134—135°. Zur Überführung in den Ä. wurde dasselbe in alkoh. Lsg. mit Na-Äthylat vermischt und dann unter guter Kühlung mit 2,4-Dinitrochlorbenzol in Rk. gebracht; neben dem Dinitrophenyläther (orangefarbene ll. Prismen aus A.; F. 150°) wurde hierbei ein *Nitrodiäthoxybenzol*, $NO_2 \cdot C_6H_3(OC_2H_5)_2$, erhalten, quadratische, wl. Prismen vom F. 173°. — Durch Erwärmen mit alkoh. KOH ging der Benzenylanilidoximdinitrophenyläther unter Braunrotfärbung der Fl. in *3,4-Diphenyl-6-nitro-2,4-Δ^2-benzazoxazin* (V.), über; bernsteingelbe, rhombische Prismen aus $CHCl_3$; F. 168°. — *p-Tolenylamidoxim-o,p-dinitrophenyläther*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, aus p-Tolenylamidoxim und 2,4-Dinitrochlorbenzol in k. alkoh. KOH; schwefelgelbe, hexagonale Prismen aus A.; F. 174°; zwl. in A.; wandelte sich beim Erhitzen mit alkoh. KOH unter Schwarzblaufärbung der Lsg. in *3-p-Tolyl-6-nitro-2,4-Δ^2-benzazoxazin*, $C_{14}H_{11}N_3O_3$, um. Dunkelorangerote, rhombische Prismen und Tafeln aus $CHCl_3$; F. 185°; wl. in A., Ä.; ll. in $CHCl_3$, Aceton. — Beim Erwärmen mit Phenylcyanat lieferte die Verb. das *Carbanilidoderivat* VI.; schwefelgelbe, rhombische Nadeln aus A.; F. 270°; wl. in Ä., Aceton; zll. in h. A. — *p-Nitrobenzenylamidoxim*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$, aus p-Nitrobenzhydroximsäurechlorid u. alkoh. NH_3; Nadeln aus A.; F. 150°. — Der unter guter Kühlung herzustellende *o,p-Dinitrophenyläther*, $C_{13}H_9N_5O_7$, scheidet sich aus A. in gelblichen Nadeln vom F. 240° ab und giebt durch Erwärmen mit alkoh. KOH *3-p-Nitrophenyl-6-nitro-2,4-*

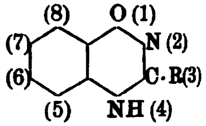
V.



VI.



VII.



Δ^2-benzazoxazin, $C_{13}H_8N_4O_5$. Dunkelrote Nadeln aus Aceton; F. 126°; wl. in A., Ä.; zll. in h. Aceton; alkoh.-alkal. Lsg. dunkelblau. — *p-Nitrobenzenylanilidoxim*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH \cdot C_6H_5):N \cdot OH$, aus p-Nitrobenzhydroximsäurechlorid und Anilin in Ä.; citronengelbe Nadeln aus A.; F. 183°. — *o,p-Dinitrophenyläther*, $C_{19}H_{13}N_5O_7$, dunkelorangerote, schwalbenschwanzähnliche Prismen aus A.; F. 177°. — *3-p-Nitrophenyl-4-phenyl-2,4-Δ^2-benzazoxazin*, $C_{19}H_{12}N_4O_5$, orangegelbe, hexagonale Prismen aus $CHCl_3$; F. 182°; wl. in A., Ä., leichter in $CHCl_3$ und Lg. — *m-Nitrobenzenylamidoxim-o,p-dinitrophenyläther*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$, schwefelgelbe, wahrscheinlich quadratische Prismen aus A.; F. 222°; wl. in A.; leichter in $CHCl_3$, h. A. — *3-m-Nitrophenyl-6-nitro-2,4-Δ^2-benzazoxazin*, $C_{13}H_8N_4O_5$, orangerote, rhombische Prismen und Blättchen aus Aceton; F. 118°; fast unl. in A., Ä., $CHCl_3$; mit alkoh. KOH entsteht eine dunkelblaue Lsg. — *m-Nitrobenzenylanilidoxim*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH \cdot C_6H_5):N \cdot OH$, aus m-Nitrobenzhydroximsäurechlorid und Anilin in Ä.; hellgelbe Nadeln aus A.; F. 158°. — *o,p-Dinitrophenyläther*, $C_{19}H_{13}N_5O_7$, citronengelbe Blättchen aus Eg.; F. 162°; l. in Aceton, Eg., kl. oder unl. in A., Ä., $CHCl_3$. — *3-m-Nitrophenyl-4-phenyl-6-nitro-2,4-Δ^2-benzazoxazin*, $C_{19}H_{12}N_4O_5$, gelbe, blätterige Krystallaggregate aus $CHCl_3$; F. 189°; wl. in A., Ä. — *Benzenylbenzylamidoxim*, $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5):N \cdot OH$, aus Benzhydroximsäurechlorid und Benzylamin in Ä.; Blättchen aus A.; F. 120°; ll. in A., Ä. — *o,p-Dinitrophenyläther*, $C_{20}H_{16}N_4O_5$, hellgelbe Nadelbüschel aus viel A.; F. 130°; l. in Ä., A., $CHCl_3$. — *3-Phenyl-4-benzyl-2,4-Δ^2-benzazoxazin*, $C_{20}H_{15}N_3O_3$, grünlichgelbe Nadeln aus A.; F. 136°; unl. in Ä.; ll. in A., $CHCl_3$, Lg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2686—96. 23/10. [Oktbr.] Univ.-Lab. Zürich.) STELZNER.

J. U. Nef, *Über das Verhalten der tri- und tetrahalogensubstituierten Methane.* Über die früher (LIEBIG's Ann. **298**. 366; C. **98**. I. 189) vom Standpunkte einer Methylendissociation aus diskutierten Rkk. der tri- und tetrahalogenierten Methane teilt Vf. folgende neue Beobachtungen mit: CBr_4 giebt beim Behandeln mit 1 Mol. alkoh. KOH, Na-Äthylat oder KCN neben NaBr oder KBr nur $CHBr_3$, mit überschüssigem KOH neben KBr ein Gemisch von CO und Äthylen; in gleicher Weise liefert CJ_4 mit 1 Mol. Na-Äthylat (alkoh. KOH, KCN, A. bei 100°) quantitativ CHJ_3, und CCl_4 wie $CHCl_3$ neben CO Orthoameisenester. In keinem Falle bildet sich dabei eine Spur Carbonat. CCl_4, CBr_4 und CJ_4 verhalten sich daher gegen alkohol. KOH wie Jodphenylacetylen, unter Aufnahme von Alkohol bilden sich Verbb. $X_2 \cdot CX{<}^{H}_{OC_2H_5}$ (X = Cl, Br, J), die durch Dissociation in X_2CH, $CH_3 \cdot CHO$ und HX zerfallen. Hervorzuheben ist, dafs Chlorpikrin, CCl_3NO_2, durch Na-Äthylat in Orthokohlensäureester, $C(OC_2H_5)_4$, durch NH_3 in Guanidin übergeführt wird. CCl_4 giebt aber weder mit NH_3 Guanidin, noch mit Anilin Triphenylguanidin.

In einer CO_2-Atmosphäre wird CBr_4 durch molek. Ag bei 120—180° in Kohle und AgBr zers.; $CHBr_3$ reagiert unter gleichen Bedingungen heftig schon bei 120° bis 130°, bei 200° wird Acetylen entwickelt. CHJ_3 u. molek. Ag reagieren in CO_2-Atmosphäre bei 100° unter Feuererscheinung, Abscheidung von Kohle, Entw. von Joddampf und B. von Methan und Acetylen. Beim Überleiten von $CHBr_3$-Dämpfen unter vermindertem Druck in CO_2-Atm. über erhitztes Kupfer entsteht CH_4, beim Überleiten über erhitzten Kalk Kohle u. Halogencalcium; dagegen wirkt wasserfreies CaO bei 150—190° nicht ein. Beim Behandeln mit Zn-Staub und A. in CO_2-Atm. giebt $CHBr_3$ nur Methan, CHJ_3 liefert daneben auch etwas Acetylen. $CHBr_3$ und CHJ_3 werden bei Ggw. von A. durch Cu-Pulver bei 150° in grauweifse, unl. Prodd. verwandelt.

Jodoform und Aceton geben bei mehrstündigem Erhitzen auf 135—150° neben Methylenjodid ein angenehm süfslich riechendes *Kondensationsprodukt*, $C_8H_{11}J$, Kp_{25}. 74°, D^{24}. 1,56, das beim Erhitzen mit alkoh. KOH in KJ u. ein süfs riechendes Öl, Kp. 150—160°, leichter als W., zerlegt wird. — Vf. wird diese Verb. weiter untersuchen. (LIEBIG's Ann. **308**. 329—33. 13/10. [17/7.] Chicago. Kent Chem. Lab. der Univ.) HELLE.

Johannes Thiele und **R. H. Pickard**, *Über Umlagerung von Hydroxamsäuren.* Die v...[illegible]sen bei dem dibenzhydroxamsauren und von HANTZSCH beim acetbenzhy...[illegible]en Kalium beobachtete B. von s-Diphenylharnstoff durch sd. W. geht ...[illegible]lärer B. von Phenylisocyanat, $C_6H_5 \cdot N \cdot CO$, vor sich. THIELE und ...[illegible]aben einen analogen Vorgang bei der B. von Phenylurazol aus Phe...[illegible]ethydroxamsäure gefunden (LIEBIG's Ann. **295**. 136. 167; C. **97**. I. ...[illegible] versucht, ob *acylierte Hydroxamsäuren* allgemein nach dem Schema

$$...)\cdot CO \cdot R_1 \longrightarrow R \cdot CNO + KO \cdot CO \cdot R_1 \longrightarrow R \cdot N \cdot CO,$$

...[illegible] von W. aus RN·CO *s-disubstituierte Harnstoffe* (R·NH·CO·...[illegible]H_5 oder Aminen *a-Harnstoffe* (z. B. $R \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$) und in ...[illegible]*hane* ($R \cdot NH \cdot CO \cdot OR_1$) bilden. Die *Acetyl-* und *Benzoylderivate* ...[illegible], *Zimmt-*, *Hydroximmt-*, *Phenylessig-* u. *Acethydroxamsäuren* werden leicht durch Acetanhydrid oder Benzoylchlorid gewonnen. Sie reagieren sauer, zeigen keine Rk. mit $FeCl_3$; die K-Salze sind ll. reagieren alkal. und verpuffen beim Erhitzen; durch Alkaliüberschufs wird das Acyl leicht abgespalten. Die erwarteten Rkk. ...[illegible]arze liefen glatt nur bei der Benzhydroxams.; die Derivate der Phenyless[illegible], krystallinischer zimmts. zeigten nur die Umsetzung mit W., und von gemischten[illegible]kelolivgrüner Nd. — nur *Phenylbenzylharnstoff* gewonnen, Urethane gar nicht; bei d[illegible]ure hervorgeht, sind

stehen nur die Urethane, *Ester* der *Cinnamenylcarbaminsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot NH \cdot CO_2R$ (?), die bei der Verseifung *Phenylacetaldehyd*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$, liefern. Diacethydroxams. giebt *Methylamin*, das Spaltungsprod. des Dimethylharnstoffs. — Die Naphtylhydrazidoxalhydroxamss., $C_{12}H_7 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH) : NOH$, liefern keine Monoacetylverbb.; die α-Verb. giebt ein Triacetylderivat, die β-Verb. überhaupt keines.

Acetylbenzhydroxamsaures Kalium, $C_9H_8O_3NK$, Blättchen, in W. ll., giebt beim Erwärmen mit W. *Diphenylharnstoff*. Dasselbe Salz, ebenso wie dibenzhydroxamsaures Kalium, liefert beim Erwärmen mit verd. Ammoniak *Monophenylharnstoff* (F. 147°). — *Dibenzhydroxamsaures Kalium* bildet mit Anilin in alkoh. Lsg. aus jedem Mol. ein Mol. *Diphenylharnstoff* (F. 235°), mit Monoäthylanilin glatt *α-Phenyl-β-phenyläthylharnstoff* (F. 90°), mit Äthylamin *Phenyläthylharnstoff*. Durch Hydrazinhydrat entsteht *Phenylcarbaminsäurehydrazid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ (F. 122°). Bei längerem Kochen mit A. entsteht (ebenso aus Acetylbenzhydroxams.) *Phenylurethan* (F. 51,5°), mit Methylalkohol *Phenylcarbaminsäuremethylester* (F. 47°).

Zimmthydroxamsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(OH) : NOH$. B. glatt aus Zimmtsäureester durch NH_4OCl und CH_3ONa; die S. wird in der Kälte durch verd. Schwefels. abgeschieden. Farblose Tafeln aus Chlf., F. 111,5°. In der Kälte mit Acetanhydrid geschüttelt, liefert sie *Acetylzimmthydroxamsäure*, $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(OH) : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Farblose, glänzende Tafeln aus Bzl. F. 112°. In A., Eg., Bzl. l., in Ä. u. W. etwas l., in Lg. unl. Reagiert sauer, giebt keine Rk. mit $FeCl_3$ und kein unl. Kupfersalz. Beim Erwärmen mit W. entsteht Zimmts. $C_{11}H_{10}O_3NK$; farblose Flocken; in trockenem Zustand beständig; in Methylalkohol zl.; in W. ll.; verpufft beim Erhitzen. — *Benzoylzimmthydroxamsäure*, $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(OH) : NO \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus Zimmthydroxams., Benzoylchlorid und K_2CO_3 in k. Ä. Lange, glänzende Nadeln aus A. F. 144°. In Ä. und W. unl. $C_{16}H_{12}O_3NK$. Kleine Nadeln. — *Ester der Cinnamenylcarbaminsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot NH \cdot CO_2R$. B. Beim Kochen der Kaliumsalze der Acylzimmthydroxamss. mit AA. *Äthylester*. $C_{11}H_{13}O_2N$. Schwach gelbliche Nadeln aus verd. A. F. 89°. Destilliert mit Wasserdampf farblos über. In organischen Mitteln außer Lg. ll., in W. wl. Zers. sich an feuchter Luft unter B. von Benzaldehyd. — *Methylester*, $C_{10}H_{11}O_2N$. Perlmutterglänzende Tafeln aus verd. A. F. 115°. Mit Wasserdampf leichter flüchtig u. in organischen Mitteln weniger l., als die Äthylverb. Beide werden schon durch k. methylalkoh. Kali zers. und liefern beim Kochen NH_3 u. *Phenylacetaldehyd* neben etwas *Phenylessigsäure*.

Hydrozimmthydroxamsäure, $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH) : NOH$. B. Wie Zimmthydroxams. Isolierung durch das Kupfersalz, das in Ä. mit H_2S zerlegt wird. Glänzende, farblose, lange Nadeln oder breite Tafeln aus Bzl. F. 78°. In h. W., A., Ä. sll. Reagiert sauer; mit $FeCl_3$ kirschrote Färbung. $C_9H_{11}O_2NCu = C_9H_9O_2NCu + H_2O$ oder $C_9H_9N(OH) \cdot O \cdot CuOH$; grüner Nd., in Mineralss. und Eg. ll., in verd. Essigs. unl. — *Acetylhydrozimmthydroxamsäure*, $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH) : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Durch Acetanhydrid bei 100°. Farblose, glänzende Tafeln aus W. F. 99°. In A., Ä., Chlf. ll., in Bzl. und Essigsäure wl. $C_{11}H_{12}O_3NK$; kleine Nadeln aus A. durch Ä. Ammoniumsalz, kleine Nadeln; die alkal.-wss. Lsg. liefert beim Kochen Hydrozimmthydroxams. zurück. — *Benzoylhydrozimmthydroxamsäure*, $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Durch Benzoylchlorid in Ggw. von Natriumacetat. Lange, glänzende Nadeln aus A. F. 117°. In A. l., in Ä. etwas l., in W. unl. — *s-Diphenyläthylharnstoff*, $C_{17}H_{20}ON_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_2 \cdot CO$. B. Beim Kochen der Alkalisalze der ...lierten Hydroxamss. Grofse, flache Tafeln oder Nädelchen aus verd. A. F. 137°. *benzyl-...* bei 180° Phenäthylamin.

in Ä.; ll. in A., Ch... *...roxamsäure*, $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH) : NOH$. Darst. Wie Univ.-Lab. Zürich.) ...thydroxams. Das Kupfersalz wird durch H_2S in A.-Ä. zerlegt.

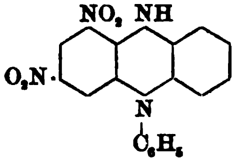
Lange, glänzende Nadeln oder breite Tafeln aus verd. A. F. 121°. In A. zl., in W. und Ä. wl. $C_8H_9O_3NCu$; grüner Nd., in Mineralss. und Eg. ll., in verd. Essigs. unl. — *Acetylphenylessighydroxamsäure*, $C_{10}H_{11}O_3N$. Lange, seidenglänzende Nadeln aus verd. A. F. 121°. In A. und Eg. l., in h. W. wl., in Ä. unl. $C_{10}H_{10}O_3NK$; weiße, sll. Nadeln. Liefert beim Kochen mit Alkalien *s-Dibenzylharnstoff*, $C_{15}H_{16}ON_2$; F. 167°. — *s-Phenylbenzylharnstoff*, $C_{14}H_{17}ON_2$. B. Aus acetylphenylessighydroxamsaurem Kalium mit Anilin in sd. A. Lange Nadeln aus A. F. 168°.

Methylamin entsteht aus *Diacethydroxamsäure*. B. beim Stehen in verd. wss. Lsg. mit $^1/_2$ Mol. Soda; der intermediär gebildete s-Dimethylharnstoff wurde nicht isoliert.

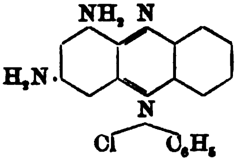
α-Naphtylhydrazidoxalhydroxamsäure, $C_{12}H_{11}O_2N_3$ = α-$C_{10}H_7$·NH·NH·CO·C(OH) : NOH. B. Aus Naphtylhydrazidoxalester, NH_4OCl, und Natriumäthylat in konz. alkoh. Lsg. bei 50°. Schwach gelbe, federförmige Krystalle aus W. oder A. F. 184,5° unter Zers. In den meisten Mitteln wl., zl. in A. und Bzl. Zeigt die Rkk. der Hydrazide (Bülow) u. Hydroxamss., aber keine Fällung mit Kupferacetat. Beim Schütteln mit Acetanhydrid und wenig H_2SO_4 entsteht ein *Triacetylderivat*, $C_{18}H_{17}O_6N_3$ = α-$C_{10}H_7N(C_2H_3O)$·$N(C_2H_3O)$·CO·C(OH) : N·O·CO·CH_3, das durch W. amorph gefällt wird und ebenso aus h. Xylol ausfällt. F. 155° unter Zers. In Soda l.; giebt keine Rk. mit $FeCl_3$. Alkalien liefern das Ausgangsmaterial zurück. Ein Urazol liefs sich nicht gewinnen. — *β-Naphtylhydrazidoxalhydroxamsäure*, $C_{12}H_{11}O_3N_3$ = β-$C_{10}H_7$·NH·NH·CO·C(OH) : NOH. B. Wie bei der α-Verb. Kleine, gelbe Nadeln aus A. F. 167° unter Zers. In W. und A. wl., in Bzl. unl. In Alkalien ll. Reagiert mit $FeCl_3$. Liefert keine glatten Acetylderivate. (Liebig's Ann. **309**. 189—205. 6/10. München. Lab. der Akad. der Wissensch.) Rassow.

F. Kehrmann, *Über die Konstitution der Oxazinfarbstoffe und den vierwertigen Sauerstoff*. Wie Kehrmann und Messinger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2375; C. **93**. II. 1005) gezeigt haben, läfst sich aus Pikrylchlorid, $C_6H_2Cl(NO_2)_3^{2,4,6}$, und Phenyl-o-phenylendiamin, H_2N·C_6H_4·NH·C_6H_5, unter Abspaltung von HNO_2 u. HCl leicht das *Dinitro-N-phenyldihydrophenazin* (I.) erhalten; dieses wurde mit $SnCl_2$ + HCl in A. zur analogen Diaminoverb. reduziert und letztere in wss. Lsg. durch den Luftsauerstoff oxydiert. Hierbei bildet sich ein Isomeres des (3,6-)Phenosafranins, das *6,8-Diamino-N-phenylphenazoniumchlorid* oder *Isophenosafranin*, dem Formel II. zukommt. Der von einem roten Nebenprod. durch Lösen in W. u. Wiederausfällen

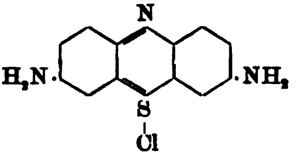
I.



II.



III.

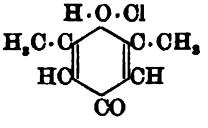


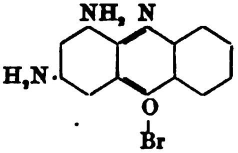
mit Kochsalz befreite Farbstoff scheidet sich aus lauwarmem W. + verd. Salzs. in grünschwarzen, stahlglänzenden Nadeln ab, die in W. und A. mit bläulichgrüner Farbe ll. sind. Lsg. in konz. Schwefels. grünstichig orangegelb, nach Zusatz von W. fuchsinrot, beim sehr starken Verdünnen oder Neutralisieren bläulichgrün. Die durch NaOH in Freiheit gesetzte Base wird von Ä. mit gelbroter Farbe aufgenommen; schüttelt man die Ä.-Lsg. mit Ammoniumcarbonat, so wird sie entfärbt unter B. des grünblauen Carbonats der Base. — Nitrat, $C_{18}H_{15}N_4$·NO_3. Grünschwarze Nädelchen; wl. in W. — Pt-Salz, $(C_{18}H_{15}N_4·Cl)_2PtCl_4$. Graugrüner, krystallinischer Nd.; wl. in W. — Dichromat, $(C_{18}H_{15}N_4)_2Cr_2O_7$. Flockiger, dunkelolivgrüner Nd. — Wie aus dem Verhalten des Farbstoffes gegen konz. Schwefelsäure hervorgeht, sind

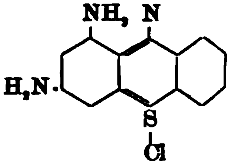
dessen zweisäurige Salze fuchsinrot wie die des Aposafranins und die dreisäurigen orange wie die Phenylphenazoniumsalze; die grüne Farbe der einsäurigen Salze dieses Farbstoffs (und der analogen Verbb. V. und VI.) wird also bedingt durch die zum Azinstickstoff in o-Stellung befindliche Aminogruppe.

Mit dem Farbstoff der Formel II. zeigen nun in chemischer und physikalischer Hinsicht — speziell auch bezüglich der Absorptionsspektren — zwei Verbb. die gröfste Ähnlichkeit, welche auf analogem Wege aus Pikryl-o-aminophenol, bezw. -o-Aminothiophenol erhältlich sind. Aus der Übereinstimmung der Eigenschaften schliefst der Vf. deshalb auf Gleichheit der Konstitution u. formuliert die Schwefel- und Sauerstoffverbb. in derselben Weise wie die N·C_6H_5-Verb. als Orthochinonabkömmlinge. Die hierdurch nötig werdende Annahme eines vierwertigen O-, bezw. S-Atoms, welches fähig ist, negative Komplexe oder Atome, wie OH, NO_3, Cl, zu binden, verliert jedes Befremdende, wenn man sich daran erinnert, dafs bereits für das LAUTH'sche Violett (III.) und dessen Tetramethylderivat, das Methylenblau, vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1571; C. **97**. II. 352) eine Formel mit 4-wertigem Schwefel als den Eigenschaften der Verb. am besten Rechnung tragend vorgeschlagen wurde, und dafs ferner COLLIE und TICKLE (J. Chem. Soc. London **75**. 710; C. **99**. II. 185. 370) dem HCl-Additionsprod. des Dimethylpyrons die Formel IV. mit vierwertigem (Oxonium-) Sauerstoff beigelegt haben. — Die den Azoniumverbb. analog gebauten O- und S-haltigen Farbstoffe wären demgemäfs als Azoxonium- und Azthioniumderivate zu bezeichnen.

Das nach TURPIN (J. Chem. Soc. London **59**. 714; C. **91**. II. 747) aus Pikryl-o-aminophenol dargestellte Dinitrophenoxazin gab bei der Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl in A. das Zinndoppelsalz $(C_{12}H_{11}N_3OCl)_2$ + $SnCl_4$ + $6H_2O$ des *6,8-Diaminophenoxazins*; graugelbe, konzentrisch gruppierte Nadeln; ll. in W., A. — Leitet man durch die von Zinn befreite, mit Na-Acetat versetzte Lsg. des Salzes Luft, so färbt sich die Fl. zunächst infolge B. eines chinhydronartigen Zwischenprod. violett, später grünbraun; NaBr fällt dann das *6,8-Diaminophenazoxoniumbromid* (V.) aus. Schwarze, glänzende Blätter aus W.; Lsg. in konz. Schwefels. fuchsinrot, auf Zusatz von W. gelbbraun, beim Neutralisieren grünbraun. Mit H_2PtCl_6, KJ und $K_2Cr_2O_7$ entstehen in W. wl., dunkelbraune, krystallinische Ndd. — Dafs diesen Salzen eine starke Base zu Grunde liegt, ist daraus zu folgern, dafs dieselben — auch das Acetat und Carbonat — in wss. Lsg. nicht hydrolysiert sind, und dafs nach Acetylierung selbst beider NH_2-Gruppen noch Salzbildung erfolgt, als deren Träger das 4-wertige O-Atom angesehen werden mufs. — Aus Pikrylchlorid und salzs. o-Aminothiophenol entsteht das *Pikryl-o-aminothiophenol*, $(NO_2)_2^{2,4,6}\cdot C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SH$, als orangegelbes Krystallpulver; suspendiert man dasselbe in A., fügt NaOH hinzu u. schüttelt, so entsteht eine dunkelrote, beim Erhitzen blauviolette Fl., aus der sich beim Erkalten das *6,8-Dinitrophenthiazin*, $C_{12}H_7N_3O_4S$, abscheidet. Dunkelrotbraune,

IV. 

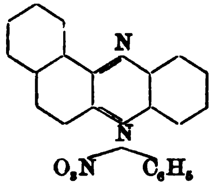
V. 

VI. 

metallisch grünglänzende Nadeln aus viel A.; unl. in W.; l. in A. und Lg.; NaOH färbt die alkoh. Lsg. blauviolett unter B. eines Salzes, das von W. zerlegt wird; aus der bräunlich rosaroten Lsg. in konz. Schwefels. fällt W. braune Flocken. — Das durch $SnCl_2$ + HCl in A. gewonnene Zinndoppelsalz des *6,8-Diaminophenthiazins* bildet in W. u. A. ll., graugelbe Nadeln, die sich leicht — am besten mit $FeCl_3$ — zum *6,8-Diaminophenazthioniumchlorid* (VI.) oxydieren lassen. Dieser Farbstoff

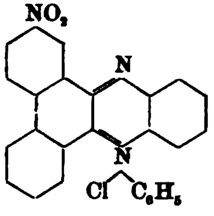
wird aus W. durch verd. Salzs. in Form dunkelrotbrauner, metallisch grünglänzender Nadeln gefällt, die 1 Mol. H_2O enthalten und sich in W. und A. leicht mit oliven- bis lauchgrüner Farbe l.; Lsg. in konz. Schwefels. purpurrot, auf Wasserzusatz grünblau, dann olivengrün. — Pt-Salz, $(C_{12}H_{10}N_3SCl)_2PtCl_4$. Schwarzgrünes, in W. fast unl. Pulver. — Dichromat, $(C_{12}H_{10}N_3S)_2Cr_2O_7$. Fast unl. in W. — Aus dem Chlorid, welches mit dem LAUTH'schen Violett (III.) isomer ist, scheidet NaOH die freie Base ab, welche mit orangegelber Farbe in Ä. l. ist. — Die symm Diacetylverb. des 6,8-Diaminophenthiazins, $C_{16}H_{15}N_3O_2S$, wird durch Erhitzen des weiter oben erwähnten Zinndoppelsalzes mit Essigsäureanhydrid + Na-Acetat bis zum Sieden dargestellt; grünlichgelbe, in W. unl. Nadeln, deren alkoh. Lsg. sich auf Zusatz von $FeCl_3$ grün färbt und dann ein in A. wl. Oxydationsprod. abscheidet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2601—11. 23/10. [August.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

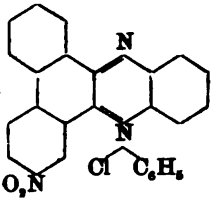
F. Kehrmann und **P. Filatoff**, *Über das achte und neunte Isomere des Rosindulins.* Läßt man auf *Phenylnaphtophenazoniumnitrat* (siehe beistehende Formel) bei 0° höchst konz. Salpeters. 2—3 Stunden einwirken und fällt dann mit Eis, so bildet sich zu etwa 90% der Theorie ein Gemisch von 2 Mononitroverbb., welche sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in w. A. annähernd trennen lassen. Die beiden Körper sind citronengelb gefärbt; ihre Lsgg. fluorescieren nicht u. zersetzen sich beim Erhitzen; durch Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl in A. wurden krystallisierte Zinndoppelsalze von Aminoleukokörpern erhalten, die beim Durchleiten von Luft durch die wss.-alkoh. Lsgg. sich zu Aminophenylnaphtophenazoniumsalzen oxydierten. In letzteren liegen das achte u. neunte Isomere des Rosindulins vor; Sicheres über die Konstitution liefs sich nicht ermitteln, doch ist es wegen der grünen Farbe der Salze wahrscheinlich, dafs die NH_2-Gruppen in einer o-Stellung zum Azin- oder Azoniumstickstoff haften. — *Isorosindulin-No. 8*, aus dem wenig l. Nitrat. — Chlorid, $C_{22}H_{16}N_3Cl$. Violett-metallisch glänzende Prismen aus A.; Lsg. in W. grünstichig blau, in A. grün, in konz. Schwefels. goldgelb, auf Zusatz von W. gelb, dann grün, beim Neutralisieren blau. — Pt-Salz, $(C_{22}H_{16}N_3)_2PtCl_6$. Grünschwarzes Pulver; kl. in W. — Nitrat, $C_{22}H_{16}N_3 \cdot NO_3$. Konzentrisch gruppierte, violett glänzende Prismen aus A.; wl. in k. W. — *Dichromat*, $(C_{16}H_{22}N_3)_2Cr_2O_7$. Dunkelgrünes, krystallinisches Pulver; in W. fast unl. — *Isorosindulin Nr. 9*, aus dem ll. Nitrat. — Chlorid, $C_{22}H_{16}N_3Cl$. Prismatische Krystalle aus A. von fast der gleichen Farbe wie das Isomere; ll. in W. mit dunkelblauer, etwas ins Violette ziehender, in A. mit blaugrüner Farbe; Lsg. in konz. Schwefels. blutrot, beim Verdünnen gelb, dann violettblau. — Pt-Salz, $C_{22}H_{16}N_3Cl)_2PtCl_4$. Dunkelblauer, krystallinischer Nd.; fast unl. in W. — Dichromat, $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$. Grüner, krystallinischer Nd.; swl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2627—33. 23/10. [September.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

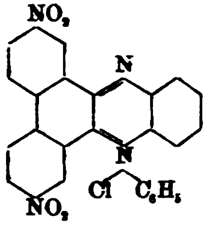


F. Kehrmann u. **Zenaide Kikine**, *Über Nitro- und Aminoflavinduline.* Durch Einw. rauchender Salpeters. auf Phenanthrenchinon wurden ein *Mononitrophenanthrenchinon*, $C_{14}H_7O_2(NO_2)$ vom F. 161—162° und ein bei 279° schm. *Dinitrophenanthrenchinon*, $C_{14}H_6O_2(NO_2)_2$, gewonnen, welches bereits von GRAEBE (LIEBIG's Ann. **167**. 144) beschrieben worden ist. Durch Kondensation mit salzs. o-Aminodiphenylamin (Phenyl-o-phenylendiamin) $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$, in Eg. wurden aus den Chinonen Flavindulinderivate erhalten. — *Mononitroflavindulin* (I. oder II.; die Stellung der NO_2-Gruppe ist nicht sicher). — *Chlorid*, $C_{26}H_{16}N_3O_2Cl$. Bernsteingelbe, durchsichtige Prismen aus sehr wenig A.; sll. in W., A.; unl. in Ä.; die goldgelben Lsgg. fluorescieren nicht; Lsg. in konz. Schwefels. blutrot, auf Wasserzusatz braunrot,

dann citronengelb. — Pt-Salz, $(C_{26}H_{16}N_2O_2Cl)_2PtCl_4$. Rotgelber, krystallinischer Nd.; unl. in W. — Dichromat, $(C_{26}H_{16}N_2O_2)_2Cr_2O_7$. Rotgelber, flockiger, in W. kl. Nd. — Fügt man zur alkoh. Lsg. des Chlorids in starker Salzs. gel. $SnCl_2$, so fällt als dicker Krystallbrei ein braunrotes Zwischenprod. aus, das beim Erwärmen mit mehr A. in Lsg. geht

I. 

II. 

III. 

u. sich in das Zinndoppelsalz des Leukoaminokörpers umwandelt. Die grünlich gelben Nadeln desselben werden in alkoh. Suspension von $FeCl_3$ leicht oxydiert. Das entstandene *Monoaminoflavindulin* liefs sich am besten mit NaBr aussalzen. Bromid, $C_{26}H_{18}N_3Br$. Dunkelgrüne Nadeln aus wenig W.: l. in A. mit olivengrüner, in W. mit grünbrauner Farbe; die schmutzig purpurfarbene Lsg. in konz. Schwefels. wird auf Wasserzusatz citronengelb, durch Neutralisieren olivenbraun. — Dichromat, $(C_{26}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$. Grüner, krystallinischer, in W. unl. Nd. — *Dinitroflavindulinchlorid* (III.). Citronengelbe prismatische Kryställchen aus Eg.; ll. in W., h. Eg.; zll. in h. A.; Lsg. in konz. Schwefels. bräunlich-blutrot, auf Wasserzusatz citronengelb. — Die Reduktion mit $SnCl_2$ + HCl ergab zunächst ein braunes krystallinisches Zwischenprod., dann das Zinndoppelsalz des Leukokörpers als graugelbe Krystallm.; das hieraus durch $FeCl_3$ erzielte *Diaminoflavindulin* wurde mit NaBr gefällt. — Bromid, $C_{26}H_{19}N_4Br$. Stahlglänzende, schwarzgrüne Prismen aus A.; in W. und A. mit gelblich grüner Farbe l.; Lsg. in konz. Schwefels. bräunlich-blutrot, beim Verdünnen mit W. goldgelb, beim Neutralisieren gelbgrün. — Dichromat, $(C_{26}H_{19}N_4)_2Cr_2O_7$. Dunkelgrüner, in W. unl. pulveriger Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2633 bis 2637. 23/10. [Sept.] Univ.-Lab. Genf.) STELZNER.

Hugo Voswinkel, *Berichtigung zur Nomenklatur der Triazanderivate.* Der Vf. bezeichnet jetzt die in seiner Abhandlung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2481; C. **99**. II. 766) über Kondensationsprodd. aus Acetaldehydammoniak u. Nitrosoalphylhydroxylaminen beschriebenen und als Cyclomethenyltriazane aufgefafsten Derivate des Komplexes $HN{<}{}^{NH}_{NH}{>}CH_2$ als *Cyclomethylentriazane*; der um zwei H-Atome ärmere Doppelring $HN{<}{}^{NH}_{\,|\,N-}{>}CH$ wird *Methenylcyclotriazan* benannt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2770. 23/10.) STELZNER.

M. Busch und **R. Lingenbrink**, *Über Hydrazone von Dithiokohlensäureestern.* In gleicher Weise, wie die Ester der Dithiocarbaminsäuren, R·NH·CS·SR', bei der Alkylierung in Imide von Dithiokohlensäureestern, R·N : C(S·R')$_2$, übergehen (FROMM, BLOCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2212; C. **99**. II. 646), entstehen auch bei der Einw. von Halogenalkylen auf die analogen Ester der Dithiocarbazinss., R·NH·NH·CS·SR' (BUSCH, J. pr. Chem. [2] **60**. 25; C. **99**. II. 375) unter Umlagerung Hydrazone von Dithiokohlensäureestern, R·NH·N : C(S·R')$_2$. — Der *Phenyldithiocarbazinsäuremethylester* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2646; C. **95**. II. 1125) giebt mit verd. NaOH oder h. Soda eine sich bald dunkelviolettrot färbende Lsg., aus welcher konz. Lauge das Salz C_6H_5·NH·N : C(S·CH_3)·SNa in glänzenden, in W. und A. sll., sich bald zers. Blättchen fällt. Durch Umsetzung mit CH_3J liefert es das ölige *Phenyl-*

hydrazon des Dithiokohlensäuremethylesters, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(S \cdot CH_3)_2$, dessen Chlorhydrat, $C_9H_{12}N_2S_2 \cdot HCl$, krystallinisch erhältlich ist, aber schon beim Erwärmen mit A. unter Abspaltung von salzsaurem Phenylhydrazin zerfällt. — Das aus Phenyldithiocarbazinsäurebenzylester u. Benzylchlorid in alkoh.-alkal. Lsg. erhältliche *Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuredibenzylesters*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ ist ebenfalls ein dickflüssiges gelbes Öl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2620—22. 23/10. [7/10.] Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

G. M. Tucker und **B. Tollens**, *Über den Gehalt der Platanenblätter an Nährstoffen und die Wanderung dieser Nährstoffe beim Wachsen und Absterben der Blätter.* Die Frage, ob die in den Blättern der Laubbäume vorhandenen Stoffe beim Absterben der Blätter in den Stamm und die Äste zurückwandern, wird meist dahin beantwortet, daſs dies nur für Kali, Phosphors. und Stickstoff — also für die Nährstoffe — zutrifft. Von WEHMER ist die im Herbst zu konstatierende Abnahme dieser Nährstoffe in den Blättern auf ein mechan. Auswaschen derselben durch Regen zurückgeführt worden. — Zur Klärung dieser Frage wurden im Sommer und Herbst 1898 von einem Platanenbaum, dessen Blätter teilweise gegen den Regen geschützt waren, in Zwischenräumen von etwa 3 Wochen vollständige Analysen von je 500 Blättern durchgeführt. Es zeigte sich folgendes: Die Prozente der Trockensubstanz an Reinasche, Kalk, Schwefels. und Chlor nahmen (die letzteren bedeutend) bis zuletzt zu, Kiesels. nahm bis zum Absterben der Blätter zu, dann etwas ab, Phosphors., Kali und Stickstoff nahmen regelmäſsig und sehr beträchtlich ab. Bezüglich des Gehaltes der Blätter an Trockensubstanz, Reinasche und Einzelbestandteilen ergab sich für erstere, sowie für Kali, eine Vermehrung bis zur Zeit des Absterbens, dann eine Abnahme, Schwefels. und Chlor nahmen bis zuletzt bedeutend zu, Phosphors. und Stickstoff ab. — Die Analysen der vor Regen geschützten Blätter lieſsen keine wesentlichen Differenzen gegen die nicht geschützten erkennen. — Die Vff. kommen zum Schluſs, daſs eine Auswanderung von Phosphors., Kali und Stickstoff aus den Blättern stattfindet, und daſs diese Auswanderung wahrscheinlich aufwärts zu den jungen Blättern hin erfolgt. Bestimmtes lieſs sich hierüber nicht ermitteln, doch scheint dem Zurückwandern von Nährstoffen der Blätter in den Stamm u. das Holz der Zweige eine besondere Wichtigkeit nicht beizumessen zu sein (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2575—83. 23/10. [2/10.]. Agrik.-chem. Lab. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

Rudolf Rosemann, *Über die angebliche eiweiſssparende Wirkung des Alkohols. Eine kritische Besprechung der Arbeit von R. O. Neumann: Die Bedeutung des Alkohols als Nahrungsmittel.* (Arch. Hyg. **36**.) NEUMANN ist im Gegensatz zu MIURA (Z. klin. Med. **20**.), SCHMIDT (Über den Einfluſs des Alkohols auf den Eiweiſsstoffwechsel des menschlichen Körpers. Inaug.-Dissertation. Greifswald 1898) und SCHÖNESEIFFEN (Über den Wert des Alkohols als eiweiſssparendes Mittel. Inaug.-Dissertation. Greifswald 1899) auf Grund seiner Verss. zu dem Resultate gekommen, daſs der A. eiweiſssparend wirkt. Vf. weist nach, daſs die Ansicht NEUMANN's nicht durch den Stoffwechselversuch desselben gestützt wird, da dieser Versuch fehlerhaft angestellt ist. (PFLÜGER's Arch. **77**. 405—24. 20/10. Greifswald. Physiol. Institut.) SIEGFRIED.

Gärungschemie und Bakteriologie.

R. Albert, *Über künstliche Anreicherung der Hefe an Zymase.* Bei der Darst. von Hefepreſssaft aus untergäriger Bierhefe machte Vf. die Erfahrung, daſs der er-

haltene Saft an Gärwirkung meist bedeutend gegen den von E. BUCHNER u. RAPP aus Münchener Hefe gewonnenen zurückstand. Daher versuchte Vf., durch zweckmäfsige Behandlung der Hefe vor ihrer Verarbeitung auf Prefssaft eine Steigerung des Zymasegehaltes herbeizuführen. Bei der Benutzung von Hefe, welche nach der Vorschrift HAYDUCK's regeneriert worden war (Wchschr. Brauerei **1884**. Nr. 16. 26. 46; Z. Spirit.-Ind. **7**. 589; C. **85**. 48), erwies sich der Prefssaft, der den aus der ursprünglichen Hefe erhaltenen an Gärkraft stets bedeutend übertraf, in vielen Fällen noch gärkräftiger, als der Münchener. Ein längeres Stehenlassen der Hefe mit Nährlsg., sowie Herabsetzung der Temperatur während der Gärung beeinflufste den Erfolg nicht. Unterbricht man hingegen den Prozefs vor Beendigung der Gärung, so wird die Gärkraft des Saftes erheblich vermindert. Nach ca. 5 Stdn. scheint, nach der Schaumschicht zu urteilen, die lebhafteste Gärthätigkeit eingetreten zu sein, während nach 15 Stdn. schon eine deutliche Abnahme wahrnehmbar ist. Die zur Zeit der höchsten Gärthätigkeit auf Prefssaft verarbeitete Hefe lieferte den gärschwächsten Saft; während dieser Zeit ist also ein geringerer Zymasevorrat in der Zelle anzunehmen, als nach Überschreitung dieses Höhepunktes. Steigert man den Gehalt der Nährlsg. über 8 %, Saccharose, so läfst sich eine weitere Zunahme des Saftes an Gärkraft erzielen.

Nach HAYDUCK erleidet die Hefe bei dem Regenerationsprozefs eine Veränderung, welche sich lediglich auf die Zus. des Zellinhaltes der ursprünglich verwendeten Heferasse erstreckt. Vf. konnte nachweisen, dafs in den einzelnen Stadien des Regenerationsvorganges die Zahl der glykogenhaltigen Zellen sehr verschieden grofs war. Nach 8 Stdn. erwies sich etwa $^1/_3$ aller Hefezellen als stark glykogenhaltig, nach 24 Stdn. war nahezu alles Glykogen wieder verschwunden. Unterbleibt das Durchleiten von Luft während der Gärung, so ist die Glykogenzunahme noch erheblicher.

Die künstliche Anreicherung der Zelle an gärwirksamer Substanz läfst sich eher mit der Enzymtheorie, als mit der Plasmahypothese in Einklang bringen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2372—74. 25/9. [5/8.] Chem. Lab. d. landw. Hochsch. Berlin.)

PROSKAUER.

Müller-Thurgau, *Einflufs der zugespitzten Hefe (Saccharomyces apiculatus) auf die Gärung der Obst- und Traubenweine.* Die in Obst- u. Traubensäften regelmäfsig vorkommenden Zellen von Sacch. apiculatus vermögen die Weingärung zu hemmen und die Qualität des Weines zu beeinträchtigen. Vf. prüfte deshalb eine Anzahl von Reinhefen auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen diesen hemmenden Einflufs von seiten des Sacch. apiculatus, welcher sich in der That um so intensiver geltend machte, je schwächer die Reinhefe war. Die Verzögerung der Gärung wird teils durch die Hemmung des Wachstums der eigentlichen Weinhefe, teils durch die Schwächung der Gärkraft der einzelnen Hefezellen durch den Apiculatus bewirkt. In Ggw. des letzteren findet eine gröfsere Abnahme der nicht flüchtigen SS., dagegen eine vermehrte Zunahme von flüchtiger S. statt. Dadurch kann die Apiculatushefe einen nachteiligen Einflufs auf die Qualität des Weines ausüben, indem z. B. Bouquet und Geschmack beeinträchtigt werden können. In den meisten Fällen, wo Reinhefe und Sacch. apiculatus zusammenwirken, zeigt sich auch ein unbefriedigender Vergärungsgrad, indem der letzte Zuckerrest in Ggw. des Apiculatus weniger vollkommen zerlegt wird, was natürlich ungünstig auf die Haltbarkeit des Weines einwirken mufs.

Weitere Versuchsreihen, die bezweckten, die Einw. einer verschieden starken Beimischung von Apiculatushefe zu den eigentlichen Weinhefen zu erforschen, ergaben, dafs die gärungshemmende Wirkung nur bis zu einem gewissen Grade der Beimischung gesteigert wird. Wenn diese der Zahl der Zellen nach mehr betrug,

als die in üblicher Menge ausgesäte Reinhefe, so wurde durch einen weiteren Zusatz von Sacch. apiculatus kein bemerkenswerter Einflufs mehr ausgeübt. Die Prüfung von sieben verschiedenen Rassen der zugespitzten Hefe ergab, dafs sich im Gärverlauf grofse Unterschiede zeigen. Die Alkoholbildung im sterilisierten Traubensaft schwankte zwischen 2,5 und 3,8 Gew.-%. (Jahresber. deutsch-schweiz. Vers.-Stat. u. Schule für Obst-, Wein- u. Gartenbau 7; Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. 684—85. 1/10. Ref. OSTERWALDER.) PROSKAUER.

R. Kolkwitz, *Beiträge zur Kenntnis der Erdbakterien.* Die Unterss. beziehen sich vor allem auf den sog. Alinitbacillus, welcher nach dem Vf. weder mit dem Bac. Megatherium, noch mit dem Bac. subtilis identisch ist. Er züchtete die Alinitbacillen auf Nährmedien, welche aus Regenwürmern bereitet waren, und vermutet, dafs dieses Nährsubstrat infolge seines Gehaltes an org. Subst. für den vorliegenden Zweck sich geeignet erwies. Der Saft der Regenwürmer enthält u. a. Substst., welche FEHLING'sche Lsg. reduzieren, und ferner Eiweifskörper, welche die Biuret-Rk. liefern. Salpeter, welcher der Regenwurmbouillon zugefügt wird, bleibt in der Kultur unzersetzt, obwohl die Alinitbacillen denitrifizierende Eigenschaften besitzen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. 670—78. 1/10. [17/6.] Berlin.) PROSKAUER.

Bliesener, *Über Gelatinekulturen im Brütschrank.* Vf. giebt die Bedingungen an, unter welchen man Gelatinekulturen im Brütschrank zwischen 27—30° züchten kann. Er füllt den Thermoregulator von L. MEYER mit einem Gemisch von Aldehyd u. A., in welchem beide Fll. im Verhältnis von 10 : 1,17 vorhanden sind. Die Gelatine bereitet er in der Weise, dafs er 400 ccm Bouillon mit 4 g Pepton u. 48 g Gelatine (12 %) versetzt; die weitere Zubereitung ist die gleiche, wie für gewöhnliche Nährgelatine, nur nimmt er darauf Bedacht, die in Röhrchen eingefüllte Nährgelatine schnell abzukühlen. Die Sterilisierung geschieht durch 30 Minuten langes Erhitzen beim Kp. des W. Eine solche Gelatine hat, namentlich, wenn wenn sie längere Zeit steht, ein F. 30—31°. (Z. Hyg. 32. 111—17. Cassel.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Vertun, *Über „Validol", ein neues Mentholpräparat.* Das von der Firma ZIMMER & Co. in Frankfurt a. M. in den Handel gebrachte Validol ist eine klare, schwach gelblich gefärbte Fl. von etwas öliger Konsistenz, mit leichtem Pfefferminzgeruch und etwas bitterem, aber nicht unangenehmem Geschmack. Es ist eine chem. Verb. des Menthols mit der Baldrians. mit einem Gehalt von 30 % freiem Menthol (SCHWERSENSKI, Therap. Monatsh. 11. 604). Vf. betrachtet es als die beste Form, in der man Menthol für therapeut. Zwecke verwenden kann. (Berl. klin. Wochenschr. 36. 727—28.) PROSKAUER.

Moritz Reeb, *Weitere Untersuchungen über die wirksamen Bestandteile des Goldlacks (Cheiranthus Cheiri. L.)* (vergl. Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 41. 302; C. 98. II. 1102). I. Die Wirkungen des Cheiranthins. Das Cheiranthin wirkt wie die Stoffe der Digitalisgruppe. Vf. berichtet über diesbezügliche Versuche an Fröschen und Warmblütern. II. Darstellung und Zusammensetzung des *Cheirinins.* Die Samen wurden nach der Extraktion mit Petroläther mit A. bei 60 bis 65° extrahiert. Die wss. Lsg. des Rückstandes wurde mit Bleiacetat ausgefällt, das Filtrat vom Bleind. nach Ausfällen des Bleies mit Ammoniak neutralisiert und mit Ä. ausgezogen. Der Rückstand der äth. Lsg. wurde in W. aufgenommen, mit Bleiessig und Ammoniak versetzt, das Filtrat, nach Entbleien mit Schwefels. u. Neutralisieren mit Natriumcarbonat, mit Ä. ausgeschüttelt. Der Rückstand wurde mit

kaltem W. und PAe. gewaschen, in Essigester gelöst und durch PAe. gefällt. Die erhaltenen Krystalle wurden aus W. umkrystallisiert. Zus. $C_{18}H_{34}N_2O_{17}$. Farblose kleine Nadeln, unl. in kaltem W. und PAe., l. in warmem W., A., Ä., Chlf., Essigester. F. 73—74°. Die wss. Lsg. reagiert neutral und wird durch die Alkaloidreagenzien gefällt. — Ferner enthalten die Samen des Goldlacks noch Cholin. III. Die Wirkungen des Cheirinins. Das Cheirinin ist kein Herzgift. Es hat in vieler Beziehung eine dem Chinin ähnliche Wirkung. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **43**. 130—48. 14/9. Straßburg. Lab. f. exper. Pharmakologie.) SIEGFRIED.

Iwan Kondakow, *Untersuchung der Bestandteile von Flores Kusso.* Vf. giebt einleitend einen ausführlichen historischen Überblick über die Unterss. der Bestandteile der Kussoblüten, aus dem hervorgeht, daſs die Methoden zur Isolierung dieser Bestandteile bei den verschiedenen Forschern recht variierten, und die Unterss. selbst unzureichend und einseitig sind. So haben PAVESI, VÉE, BEDALL und LIOTARDO Präparate untersucht, welche sie durch Behandeln der Blüten mit $Ca(OH)_2$ und A. erhielten, während WITTSTEIN, MARTIN, VIALE und LATINI, WILLING, BEDALL, LEICHSENRING mit häufig von dritter Seite bezogenen Extrakten experimentierten. FLÜCKIGER und BURI, LEVI, LEICHSENRING, DACCOMO und MALAGNINI benutzten krystallinisches Kosin, von MERCK oder KÖNIG bezogen, zu ihren Forschungen. Vf. hat daher frühere Arbeiten kontrolliert, um gewisse Widersprüche aufzuklären, und weiter selbständige Unterss. angestellt.

Experimenteller Teil. (Bearbeitet mit **N. Schatz.**) *Kussin oder Taeniin Pavesi-Vée.* Nach der Methode von PAVESI und von VÉE wurden die Kussoblüten mit alkoh. $Ca(OH)_2$ (1 Tl. Blüten, 0,2 Tle. CaO, 1,5 Tle. 90%ig. A., 1,5 Tle. W.) behandelt. Das daraus erhaltene *Kussin* bildete eine amorphe, graue, in Chlf. und kohlensauren Alkalien l. Substanz, welche FEHLING'sche Lsg. reduzierte. Beim ein- bis zweiwöchentlichen Stehen einer filtrierten Lsg. von Kussin in k. Eg. oder k. A. schied sich *krystallinisches Kosin* (LEICHSENRING, Arch. der Pharm. **232**. 50; C. **94**. I. 834), $C_{31}H_{30}O_7$ oder $C_{31}H_{38}O_7$, aus, während ein amorpher Körper gel. blieb. Behandelte man Kussin mit 5%ig. Barytwasser, so ging ein Teil in Lsg., welcher sich mit Essigs. in gelblichen Flocken wieder ausschied, die, aus A. umkrystallisiert, ebenfalls kryst. Kosin lieferten. Das kryst. Kosin ist geruch- und geschmacklos, zeigt F. 148°, ist unl. in W., wl. in k. A.; es giebt mit $FeCl_3$ sofort eine rote, mit konz. H_2SO_4 eine gelbe, beim Erwärmen blutrot werdende Färbung. Durch Auflösen des kryst. Prod. in Ätzalkalien u. Neutralisieren mit einer S. (H_3PO_4) scheiden sich neutral reagierende Flocken von *amorphem Kosin*, F. 142°, ab. Dasselbe Präparat fällt auch beim Einleiten von CO_2 in eine Lsg. von kryst. Kosin in 5%igem Barytwasser mit $BaCO_3$ zusammen aus. Abgesehen von seinem physiologischen Verhalten (wirkt nicht giftig auf Frösche) sind die Rkk. des amorphen Kosins dieselben wie die des krystallinischen. Das Kussin von PAVESI-VÉE enthielt vielleicht amorphes Kosin.

Untersuchung des ätherischen Extraktes der Kussoblüten. Dieselbe wurde mit einigen Modifikationen nach den Angaben von LEICHSENRING (l. c.) vorgenommen. Beim Konzentrieren des äther. Blütenauszuges schied sich eine Substanz aus, welche aus A. gereinigt, weiſse, in Chlf. l. Krystalle vom F. 63° darstellte. Ein zweiter, bräunlich-grauer, amorpher Körper vom F. 155—157°, welcher in konz. H_2SO_4 blutrot und in kohlensauren Alkalien lösl. war, FEHLING'sche und ammoniakal. Silberlsg. reduzierte, blieb beim Kochen des äther. Extraktes mit PAe. zurück. Der nach dem Abdestillieren des PAe. in h. A. gel. Rückstand schied beim Erkalten ein grünliches Wachs (gereinigt aus Chlf., gelblich, F. 55°) aus. Die alkoh. Lsg. enthielt ein indifferentes, ungiftiges Harz und *Kosotoxin* (Ausschütteln des in PAe. gel. alkoh. Rückstandes mit 25%ig. Sodalsg.). Das gereinigte Kosotoxin, $C_{26}H_{34}O_9$, F. 76°,

giebt mit $FeCl_3$ dunkelrote, mit H_2SO_4 eine anfangs gelbe, nach einiger Zeit rot werdende Färbung. Durch Behandlung mit Barytwasser entstehen aus Kosotoxin neben Kosin eine flüchtige, akroleïnartig riechende Substanz und flüchtige Säuren (Buttersäure?).

Bearbeitung der Blüten mit Alkohol. Ä. extrahiert nicht alle Bestandteile der Kussoblüten (vgl. BEDALL, Pharm. Ztg. **33**. 742; C. **89**. I. 199). Es wurden daher die vorher mit Ä. ausgezogenen Blüten weiter mit k. 96°/$_0$ig. A. behandelt. Durch Anrühren des alkoh. Rückstandes mit W. ging ein brauner Gerbstoff in Lsg., welcher mit Eisensalzen eine grüne Färbung giebt. Der gerbstofffreie harzige Rückstand enthielt Kosotoxin. (Arch. der Pharm. **237**. 481—507. 14/10. [15/6.] Jurjew. Pharm. Institut.) V. SODEN.

Arthur Hausmann, *Über Extractum Filicis äthereum.* In der vorliegenden Arbeit wurde eine gröfsere Anzahl (21) von Handelspräparaten des offiziellen Filixextraktes auf Filixs. und die von BÖHM (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **38**. 35; C. **96**. II. 1036) aufgefundenen Körper Aspidin u. Flavaspids. (Aspidinin, Albaspidin, Aspidinol wurden wegen der geringen Menge weniger berücksichtigt) untersucht. Es sollten ferner die Ursachen ausfindig gemacht werden, von welchen das Vorkommen, bezw. das schon beobachtete Fehlen einzelner dieser Stoffe, speziell der Filixs. und des Aspidins, in den verschiedenen Extrakten bedingt ist. — Die Isolierung der genannten Stoffe, sowie des aus den Extrakten zunächst darzustellenden *Rohfilicins* geschah im wesentlichen nach den Angaben von BÖHM (l. c.) und wird in der Abhandlung ausführlich beschrieben.

Resultate der Untersuchung: Die *Aspidin* enthaltenden Extrakte, deren Anzahl gering war, waren frei von Filixs. und umgekehrt. Im letzteren Falle war auch der Rohfilicingehalt gröfser. Es ist möglich, dafs das Aspidin mit dem *Polystichin* von POULSSON (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **41**. 246; C. **98**. II. 1103) identisch ist. Das Vorkommen von Aspidin in manchen Filixextrakten läfst sich darauf zurückführen, dafs die betr. Extrakte nicht aus Aspidium filix mas, sondern sehr wahrscheinlich aus Aspid. spinulosum dargestellt worden sind. — Die *Filixsäure* ist dagegen in den aus Aspid. filix mas bereiteten, aspidinfreien Extrakten vorhanden. Ihre Anwesenheit konnte auch in einem Extrakt von Athyrium Filix femina ROTH festgestellt werden. — *Flavaspidsäure* fand sich in allen untersuchten Extrakten vor und kann als steter Bestandteil der Rhizome von Aspid. spinulos., Filix mas und Athyrium Filix femina angesehen werden. Mit ihr ist möglicherweise das *Polystichocitrin* POULSSON's identisch. — *Albaspidin* (vielleicht identisch mit POULSSON's *Polystichalbin*) u. *Aspidinol*, welche BÖHM in aspidinhaltigen Extrakten auffand, konnten auch in den filixsäurehaltigen Extrakten nachgewiesen werden. (Arch. der Pharm. **237**. 544—60. 14/10. [15/9.] Leipzig. Pharmakol. Univ.-Inst.) V. SODEN.

Mineralogische und geologische Chemie.

K. Tsuneto, *Über Phosphatlager in Japan.* Das japanische Ackerland leidet direkt Hunger an Phosphors., ohne dafs bisher im Inlande lohnende Phosphatlager aufgefunden worden wären. Um so wichtiger ist Vf.'s kürzliche Aufdeckung eines Lagers in der Provinz Hiuga im südwestlichen Teile der Insel Kiushu. In einem mächtigen Sandsteinlager finden sich Knollen und kugelige Aggregate eingesprengt, die von faustgrofsen bis zu mehrere Kilogramm schweren Stücken gehen und im Phosphorsäuregehalt, je nach der Menge der beigemengten Gangart, eines mit Kalk cementierten Sandes, von 3—20°/$_0$ schwanken. Die Knollen enthalten zuweilen Muschelschalen u. andere organische Reste, wie Krebse oder Haifischzähne. Wiewohl dieses Lager im Vergleich zu den Phosphatlagern anderer Länder nur geringwertig er-

scheint, verspricht sich Vf. doch eine für japanische Verhältnisse lohnende Verarbeitung desselben. (Chem.-Ztg. **23.** 800 u. 825—27. 27/9. und 4/10. Tokio.) Woy.

K. Charitschkow, *Über die chemische Zusammensetzung der Naphta von Grosnaja.* Es wird die Gegenwart von *Thiophen* nachgewiesen, von dem 1 Teil in etwa 10000000 Teilen Bzn. enthalten ist. Ferner sind Merkaptane u. Thioäther zugegen. Auf große Mengen von Isoheptan in dem Bzn. von Grosnaja schließt Vf. aus dem Fallen des D. der betreffenden Fraktion. Ferner zeigen die Fraktionen von 29 bis 35° dieselbe Elementarzus., was durch die Ggw. zweier isomerer Pentane bedingt wird. Von der amerikanischen Naphta unterscheidet sich diese nicht qualitativ, sondern nur quantitativ (nach den Mengenverhältnissen der Verbb.). Die Fraktion von 82—89° liefert mit Salpeterschwefels. viel Dinitrobenzol. Vf. nimmt an, daß sich dasselbe aus Tetrahydrobenzol bildet. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31.** 655—58. 2/10. Lab. der Wladikawkas-Eisenbahn.) Lutz.

Bibliographie.

Bersch, J., Lexikon der Metalltechnik. Enthaltend die Schilderung der Eigenschaften und der Verwertung aller gewerblich wichtigen Metalle, deren Legierungen und Verbindungen. 1. Hälfte. Wien 1899. gr. 8. SS. 1—480 mit 159 Abbildungen. Mark 5.

Blücher, H., Die Luft. Ihre Zusammensetzung u. Untersuchung, ihr Einfluß und ihre Wirkung, sowie ihre technische Ausnutzung. Leipzig 1899. gr. 8 mit 34 Abbildungen. Mark 6.

Bruch, W., Das biologische Verfahren zur Reinigung von Abwässern. Berlin 1899. gr. 8. 180 SS. Mark 7,50.

Cohn, L., Die Säuren der Rindergalle und die Säuren der Menschengalle. München 1897. 8. 82 SS.

Dannemann, F., Leitfaden für den Unterricht im chemischen Laboratorium. 2. Auflage. Hannover 1899. 8. V u. 55 SS. Mark 1.

Doan, M., Index to the Literature of Thallium, 1861—96. Washington 1899. roy. 8. 26 pg. Mark 2.

Fedotjew, P. P., Der Sodaprozeß und die mit ihm verbundenen Nebenprodukte. Die Darstellung von Sulfat, Salzsäure, Soda etc. St. Petersburg 1898. 8. 337 SS. mit 161 Figuren. — Russisch. Mark 15.

Heitzmann, L., Urinary Analysis and Diagnosis by microscopical and chemical Examination. London 1899. 8. cloth. Mark 11.

Hermann, L., Lehrbuch der Physiologie. 12., umgearbeitete u. verbesserte Auflage. Berlin 1900. gr. 8 mit 175 Abbildungen. Mark 14.

Hill, A. W., Course of experimental Chemistry (elementary). London 1899. 8. 272 pg. cloth. Mark 2,70.

Hillyer, H. W., Laboratory Manual. Experiments to illustrate the elementary Principles of Chemistry. London 1899. 8. with illustrations. cloth. Mark 4,20.

Holfert, J., Thoms, H., Mylius, E., und Jordan, K. F., Schule der Pharmazie. 2., verbesserte Auflage. Teil V: Warenkunde, bearbeitet von H. Thoms und J. Holfert. Berlin 1899. gr. 8. VII und 391 SS. mit 194 Holzschnitten. Leinenband. Mark 6.

Das jetzt vollständige Werk, 5 Bände, 1898—99. 264, 469, 273, 327 u. 389 SS. mit 1027 Holzschnitten. Leinenbände. Mark 26.

Iljin, M. D., Hilfsbuch für praktische Übungen in der physiologischen Chemie. Teil II: Chemie der Verdauung. St. Petersburg 1899. 8. 55 SS. mit 1 Tafel. — Russisch. Mark 2.

Kalning, J., Kurze Pharmazie, in Übereinstimmung mit dem Programm des Universitätskursus. Moskau 1899. 8. 348 SS. mit 56 Figuren. — Russisch. Mark 6.

Lehne, A., Tabellarische Übersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in Färberei und Zeugdruck. Mit Ausfärbungen jedes einzelnen Farbstoffes u. Zeugdruckmustern. Ergänzungsband. Lieferung 4. Berlin 1899. Lex. 8. SS. VIII u. 49—56 mit 43 Mustern. Mark 3.

Der jetzt vollständige Ergänzungsband, 64 SS. mit 293 Mustern. Mark 21. — Der Hauptband. 1894. 110 SS. mit 479 Mustern. Mark 36.

Lubavin, N. N., Technische Chemie. Band II: Die leichten Metalle. Moskau 1899. 8. 970 SS. — Russisch. Mark 15.

Band I: Metalloide. 1897. 892 SS. Mark 15.

Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet. Udgivne ved Laboratoriets Bestyrelse. Avec résumé en langue française. Volume IV. Livraison 4. Copenhague 1899. gr. in-8. pg. VI et 227—328 et 121—204 avec figures. Mark 3,60.

Cont.: Johannsen, W., Sur la variabilité dans l'orge considérée au point de vue spécial de la relation du poids des grains à leur teneur en matières azotiques. — Jessen-Hansen, H., Sur le dosage du sucre inverti à côté du sucre de canne.

Reformatsky, S. N., und **Michailenko, J. J.**, Tafeln der qualitativen chemischen Analyse. Kiew 1899. 4. 47 SS. — Russisch.

Tassinari, P., Sunto di lezioni di Chimica inorganica. Anno scolastico 1898—99. Pisa 1899. 8. c. figure. Mark 5,20.

Torre, G. del, Trattato di Chimica generale. 2. edizione, riveduta e corretta. Roma 1899. 8. c. figure. Mark 5,20.

Vibrans, O., Die Beseitigung und Reinigung von Abfallwässern, unter besonderer Berücksichtigung derjenigen von Zuckerfabriken. Magdeburg 1899. gr. 8. 28 SS. Mark 1.

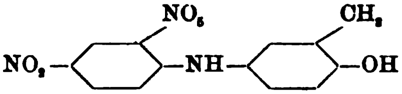
Wedekind, E., Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffes, mit besonderer Berücksichtigung des asymmetrischen Stickstoffes in der aromatischen Reihe. Leipzig 1899. 8. III u. 126 SS. mit 16 Holzschnitten. Mark 3,50.

Wüst, F., und **Borchers, W.**, Eisen- u. Metallhüttenkunde. Leipzig 1899. Lex. 8. V u. 595 SS. mit 6 Tafeln u. 212 Abbildungen. Mark 6.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Farbstoffe. **Leopold Cassella & Co.**, Frankfurt a. M., *Verf. zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffes.* Statt des im Hauptpatent verwendeten p-Oxy-o_1-p_1-dinitrodiphenylamins liefern auch dessen Homologe beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien Baumwollfarbstoffe. So entsteht aus dem durch Kondensation von Dinitrochlorbenzol und m-Amido-o-kresol (CH_3:OH:NH_2 = 1:2:5) erhältlichen p-Oxym-methyl-o_1-p_1-dinitrodiphenylamin der Formel:



ein Farbstoff, welcher sich durch seine ausgesprochene blaue Nuance von dem in dem Patente 103861 beschriebenen einfachsten Typus vorteilhaft auszeichnet. Im übrigen zeigt er die gleichen Eigenschaften wie dieser. An dem Verf. selbst wird bei Anwendung des homologen Körpers nichts geändert. (Patentbl. **20**. 652. DRP. 104283. 26/6. 98.; Zus.-Pat. zu 103861. 24/10. 97.; vergl. S. 896.)

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Abspaltung von Sulfogruppen aus Hexaoxyanthrachinonsulfosäuren.* Erhitzt man die Mono- und Disulfoss. des Hexaoxyanthrachinons, z. B. die nach dem erloschenen Patente 6526 oder dem Patente 87729 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 720 u. C. **96**. II. 983)

durch Erhitzen von 1,5-Dinitroanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure von 40% SO_3-Gehalt erhältliche Hexaoxyanthrachinonsulfosäure, mit Reduktionsmitteln, wie Zinkstaub, Aluminium, Eisen etc., in wässeriger, saurer Lsg. auf 100°, so werden unter Schwefelwasserstoffentwickelung die Sulfogruppen abgespalten u. durch Wasserstoff ersetzt. Man erhält Hexaoxyanthrachinon von vorzüglicher Reinheit. (Patentbl. **20**. 557. DRP. 103898. 11/6. 97.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus 1 Mol. α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure und 3 Mol. Diazoverbindung.* α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure, von der bereits bekannt ist, daſs sie sich mit 2 Mol. von Diazoverbb. vereinigen läſst, vereinigt sich auch mit 3 Mol. von Diazoverbb., von denen zwei unter einander verschieden sind und mindestens eine eine Sulfogruppe enthält; geschützt werden folgende Kombinationen:

1 Mol. α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure + 2 Mol. α-Diazonaphtalin, gemäſs Patent 91855 (vgl. C. **97**. II. 159), und 1 Mol. Diazobenzolsulfosäure.

1 Mol. α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure + 2 Mol. Diazonaphtalin (gem. Patent 91855), 1 Mol. α_1-Diazonaphtalin-α_2-monosulfosäure.

1 Mol. α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure + 1 Mol. Diazonaphtalin (gem. Patent 91855), 1 Mol. p-Nitrodiazobenzol, 1 Mol. Diazobenzolsulfosäure.

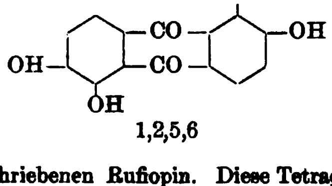
1 Mol. α-$_1\alpha_4$-Amidonaphtol-α_2-sulfosäure + 2 Mol. p-Nitrodiazobenzol (gem. Pat. 91855), 1 Mol. p-Diazobenzolsulfosäure.

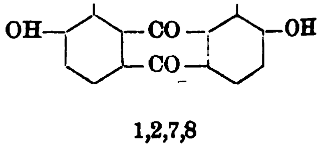
1 Mol. α_1-α_4-Amidonaphtol-α_4-sulfosäure + 1 Mol. Diazoverbindung aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl + 1 Mol. Salicylsäure, 1 Mol. α-Diazonaphtalin, und 1 Mol. Diazobenzolsulfosäure.

Durch die Auswahl der Komponenten hat man es in der Hand, die Nüance wie die Löslichkeit der Farbstoffe zu beeinflussen. Auch die Art der Kombination ist nicht ohne Einfluſs; vorteilhaft ist es, die an zweiter oder an dritter Stelle zu kombinierende Diazoverbindung in essigsaurer Lsg. zur Einwirkung zu bringen. (Patentbl. **20**. 557. DRP. 103926. 14/2. 95.)

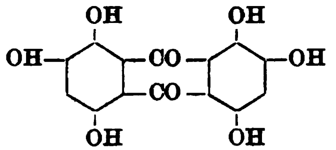
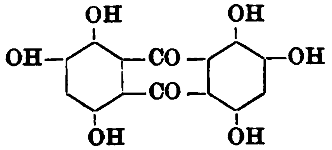
Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung violetter, blauer und schwarzer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe.* Werden die nach den Patenten 88236, 92471 und 92472 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 892 u. C. **96**. II. 1072 u. **97**. II. 687) darstellbaren violettblauen, violettschwarzen bis schwarzen Wollfarbstoffe mit Schwefelalkalien mit oder ohne Zusatz von Schwefel erhitzt, so werden neue Farbstoffe erhalten, welche die Baumwolle in kaltem Bade direkt violett, blau, grünblau und schwarz anfärben. Die Farbstoffe werden durch Salzs. in wässeriger Lsg. als blaue Ndd. ausgefällt. (Ptbl. **20**. 557. DRP. 103987. 1/1. 98.)

Farbenfabriken vorm Friedrich Bayer & Co, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Tetraoxyanthrachinon.* Verschmilzt man Anthrarufin-, bezw. Chrysazindisulfos. längere Zeit bei 210—280° mit Alkalien, so werden nicht die im Patent 103686 beschriebenen Trioxyanthrachinonsulfoss. (vergl. Seite 640), sondern die entsprechenden Tetraoxyanthrachinone (I. u. II.) erhalten. Das erstere ist wahrscheinlich identisch mit dem von LIEBERMANN und CHOJNACKI, LIEBIG's Ann. **162**. 323

I.

1,2,5,6

II.

1,2,7,8

beschriebenen Rufiopin. Diese Tetraoxyanthrachinone lassen sich auch durch Alkalischmelze aus den Trioxyanthrachinonsulfoss. des Patentes 103686 darstellen. Die neuen Prodd., die sich durch Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, sind nicht nur als Farbstoffe verwendbar, sie besitzen auch dadurch einen hohen technischen Wert, daſs sie in andere wertvolle Farbstoffe übergeführt werden können; so liefern sie z. B. bei der Oxydation leicht u. glatt die wertvollen Alizarincyanine.

III.  IV. 

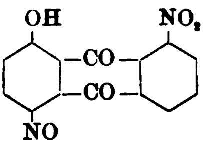
So entsteht aus dem Tetraoxyanthrachinon 1,2,5,6 das Hexaoxyanthrachinon (III.), während aus dem Tetraoxyanthrachinon 1,2,7,8 das Hexacyanin (IV.) entsteht. (Patentbl. **20**. 574. DRP. 103988. 27/5. 98.)

Henri Raymond Vidal, Paris, *Verfahren zur Darstellung eines blauen, substantiven Farbstoffes aus Sulfanilsäure.* Erhitzt man gleiche Mol. Sulfanils. und p-Amidophenol allmählich auf 175—225°, so entsteht ein Farbstoff, welcher in verdünnten SS. kaum, in Alkalien mit dunkelblauer, im A. mit hellblauer Farbe l., in kochendem W. swl., in kaltem W. unl. ist und pflanzliche Fasern im alkal., salzhaltigen Bade dunkelbau färbt. (Patentbl. **20**. 632. DRP. 104105. 25/3. 97.)

Emil Beringer, Charlottenburg, *Verfahren zum Extrahieren von Farbstoffen aus vegetabilischen Substanzen.* Die vegetabilischen Substanzen, z. B. Farbholz, Farbrinde, Farbbeeren, Farbblumen, Farbwurzeln, Farbrohre, Farbzwiebeln und gewisse vegetabilische Organismen, welche in der Tiefe des Meeres wachsen, werden mit Ketonen behandelt, deren Kp. über 79° liegt. Solche Ketone sind: Methyläthylketon, Diäthylketon, Dipropylketon, Diisobutylketon, Butylpropylketon, Äthylbutylketon, Methylvalerylketon, Methylamylketon, Capron, Valeron. Der Vorteil der Verwendung solcher Ketone, welche einen hohen Sp. haben, liegt darin, dafs dieselben den Farbstoff schnell und vollständig aufnehmen, ohne dafs dabei Tannin oder andere natürliche Verunreinigungen des Farbstoffes im Rohmaterial aufgelöst würden. Dagegen löst das Aceton z. B. die Gerbs., die vegetabilischen, eiweifsartigen Stoffe und die Glucoside, aber wenig Farbstoff auf. Es werden stets reine und starke Farblsgg. erhalten, und der extrahierte Farbstoff unterliegt weder der Gärung, noch sonstiger Zers. (Patentbl. **20**. 632. DRP. 104106. 6/9. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verf. zur Überführung von Amidooxyanthrachinonsulfoss. in Polyoxyanthrachinonsulfoss.* Wenn Amidooxyanthrachinonsulfoss. mit gelinde wirkenden Oxydationsmitteln, z. B. Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Chlorkalk, Ferrisalzen, Chromaten, Persulfaten, Salpeters. etc., in saurer, alkal. oder neutraler wss. Lsg. behandelt werden, so entstehen glatt die entsprechenden Polyoxyanthrachinonsulfoss. So entsteht aus der Diamidodisulfoanthraflavins. des Patentes 99611 (vergl. C. **99**. I. 399.) eine Tetraoxyanthrachinondisulfos., ein wertvoller Beizen- u. Säurefarbstoff, dessen saure Färbung durch Metallsalze nachträglich nuanciert werden kann. Mit Alaun entwickelt, liefert dieselbe blaurote, mit Fluorchrom rein violette Töne, die vollständig wasch- und lichtecht sind. Aus der isomeren Diamidodisulfoisoanthraflavins. des Patentes 99612 (vergl. C. **99**. I. 400) entsteht eine isomere Tetraoxyanthrachinondisulfos., die rötere Ausfärbungen liefert, als die S. aus Anthraflavins. Aus der Diamidoanthrachrysondisulfos. des Patentes 73684 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 442 und C. **94**. I. 1136) entsteht die Hexaoxyanthrachinondisulfos. des Patentes 75490 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 838 und C. **95**. II. 608). (Patentbl. **20**. 632. DRP. 104244. 31/10. 97.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonderivaten aus Dinitroanthrachinonen.* Werden Dinitroanthrachinone vorsichtig mit rauchender Schwefels. von 10—50 % Anhydridgehalt behandelt, so entstehen neue, bisher vollständig unbekannte Produkte, die sehr reaktionsfähig sind. Aus dem 1,5 Dinitroanthrachinon entsteht ein Körper, wahrscheinlich 1-Nitro-5-Nitroso-8-Oxyanthrachinon, dem wahrscheinlich folgende Konstitution zukommt:



Der Körper giebt mit Phenol und Schwefelsäure sehr schön die LIEBERMANN'sche Nitrosork., durch Einw. von Sulfiten entstehen wasserl. Sulfoss. Beim Erwärmen mit neutralem Natriumsulfit erhält man eine violette Lsg. einer Sulfos., welche ungebeizte Wolle rot, chromierte Wolle violett färbt. Bisulfit liefert eine sulfaminsäureartige Verb., die durch Einw. von SS. oder Alkalien ebenfalls Sulfoss. liefert. Durch Behandeln mit alkal. Reduktionsmitteln, wie Schwefelnatrium oder Zinnoxydulnatron, erhält man als Endprodukt der Rk. das schwerl. Natronsalz des 1,5-Diamido-8-Oxyanthranchinons, welches durch Ersatz der Amidogruppen das gleiche Trioxyanthrachinon (1,5,8) liefert, welches auch erhalten wird, wenn man im α-Nitrochinizarin des Patentes 90041 (vergl. C. **97**. I. 784) die Nitrogruppe successive durch Amido und Hydroxyl ersetzt. Als Zwischenstufe der Reduktion erhält man u. a. eine Hydroxylaminverb., welche durch Umlagerung p-Diamidoanthrarufin liefert. Ein ganz ähnliches Prod. mit ganz analogen Eigenschaften entsteht auch aus 1,8-Dinitroanthrachinon. (Patentbl. **20**. 652. DRP. 104282. 6/4. 98.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verf. zur Darst. eines violetten Farbstoffes der Anthracenreihe.* Wird 1,7-Dioxyanthrachinon gemäfs der in der Patentschrift 96364 (vergl. C. **98**. I. 1256) für Anthrarufin gegebenen Vorschrift (vergl. auch Patentschrift 100136 in C. **99**. I. 655) mit rauchender Schwefels. bei 90—100° C. sulfiert u. bei 25° C. nitriert, so erhält man eine Dinitro-1,7-dioxyanthrachinondisulfos., welche durch Reduktion in saurer und alkal. Lsg. in einen Farbstoff übergeht. Der so erhaltene Farbstoff färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade in klaren violetten Tönen, chromgebeizte Wolle hingegen in blauen Tönen an. Der Farbstoff zeichnet sich durch ein sehr gutes Egalisierungsvermögen aus. (Patentbl. **20**. 652. DRP. 104317. 24/5. 98.)

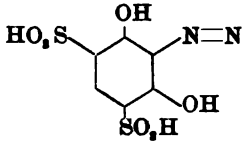
Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Neuerung in dem Verf. zur Darst. von Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfos.* Das Verf. ist eine weitere Ausführungsform des durch Patent 64398 geschützten u. beruht darauf, dafs die Tetrazoderivate der Zwischenkörper aus 1 Mol. p-Phenylendiamin, Diamdodiphenylamin, Benzidin, Tolidin, Dianisidin und 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfos. kombiniert werden mit einem Mol. α_1-α_4-Dioxynaphtalin-α_2-sulfos., α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_1-α_2-, α_1-α_4-Dioxynaphtalin-β_2-β_3-disulfos. und 1 Mol. m-Phenylendiamin. Die neuen Farbstoffe schliefsen sich in ihrem allgemeinen Verhalten den im Patente 95989 beschriebenen Farbstoffen an, bieten jedoch diesen gegenüber den grofsen Vorteil, dafs ihre Färbungen, mit Kupfersalzen und Chromaten nachbehandelt, in nahezu vollkommener Weise fixiert werden. (Patentbl. **20**. 653. DRP. 104366. 22/1. 95.; II. Zus.-Patent zu 64398. 13/10. 89.; vergl. I. Zus.-Pat. zu 95989. C. **98**. I. 1254.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verf. zur Darst. eines blauen beizenfärbenden Farbstoffes der Anthracenreihe.* Statt wie im Patent 75490 mit Alkalien oder alkal. Erden wird hier Diamidoanthrachrysondisulfos. in wässeriger oder saurer Lsg. anhaltend gekocht und dadurch in Hexaoxyanthrachinonsulfosäure übergeführt Die Isolierung der letzteren geschieht wie im Patent 75490 durch Aussalzen mit Kochsalz oder Chlorkalium; das erhaltene Prod. ist in seinen Eigenschaften vollständig identisch mit der in diesem Patent beschriebenen Hexaoxyanthrachinondisulfos. (Patentbl. **20**. 653. DRP. 104367. 21/10. 98.; II. Zus.-Pat. zu 75490. 7/9. 93.; vergl. I. Zus.-Pat. 81742, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. Ref. 708 und C. **95**. II. 701.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verf. zur Darst. violett- bis blauschwarzer sekundärer Disazofarbstoffe aus Amidoresorcindisulfosäure.* F. ULZER (Monatshefte f. Chemie 1888. **9**. 1130) hat das saure Kaliumsalz einer Amidoresorcindisulfos. beschrieben, aus dem er durch Einw. von salpetriger S. einen orangefarbenen, krystallisierenden Körper erhalten hat, welchen er wegen seiner grofsen Beständigkeit, selbst gegen Alkalien, als einem Azofarbstoff ansprach. Es wurde nun gefunden, dafs diese Verbindungen sich mit gewissen — zur Erzeugung von Azofarbstoffen dienenden — Chromogenen bei erhöhter Temperatur (50 bis 100° C.) und bei lange fortgesetzter Einw. zu Farbstoffen zu vereinigen vermag, welche wirkliche Azofarbstoffe darstellen und sich in ihrer Zusammensetzung

von der Amidoresorcindisulfos. als erstem Komponenten ableiten. Daraus kann geschlossen werden, dafs der erwähnte orangefarbene Körper nicht ein Azofarbstoff, sondern eine regelrechte Diazoverb., bezw. das innere Anhydrid einer solchen ist, die nur eine aufserordentliche Beständigkeit besitzt und, in der sonst zur Erzeugung von Azofarbstoffen üblichen Weise mit Chromogenen zusammengebracht, nicht auf dieselben einwirkt. Auch unter den angegebenen Bedingungen (durch langes Digerieren bei hoher Temperatur, 50—100°) tritt Farbstoffbildung nur dann ein, wenn der angewendete Komponent nicht ein solcher ist, welcher mit Diazoverbb. überhaupt reagiert, wie z. B. Salicyls., o-Nitrophenol etc.

Die ganz eigenartigen Effekte der neuen Farbstoffe werden durch den darin enthaltenen Rest:



hervorgerufen. Dargestellt wurden die sekundären Disazofarbstoffe mit α-Naphtylamin in Mittelstellung, unter denen wieder besonders die Kombinationen mit den Naphtolen und Naphtolsulfoss. in Endstellung sich als wertvoll erwiesen haben. Diese Farbstoffe färben Wolle je nach der Stärke der Färbungen in violetten und blauen, bezw. violettschwarzen und blauschwarzen Tönen an, welche von einer ganz hervorragenden Dekatur- und Schwefelechtheit sind, durch Kochen in stark saurer Flotte nicht verändert werden und gute Lichtechtheit besitzen. Durch Nachbehandeln mit Chromsalzen gewinnen die Färbungen an Licht- und Waschechtheit. Zur Darst. der neuen Farbstoffe wird die nach Ulzer erhaltene orangefarbene Diazoverb. zunächst durch 24stündiges Erhitzen auf 60—70° mit α-Naphtylamin gekuppelt, worauf der abgeschiedene Farbstoff von neuem diazotiert u. mit β-Naphtol, β_1-Naphtol-β_2-β_3-disulfosäure oder mit α_1-Naphtol-α_2-sulfos. gekuppelt wird. (Patentbl. **20**. 695. DRP. 104498. 5/8. 98.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Georg Friedrich Zacher**, Hamburg, *Verf. zur Herstellung von Oxals.* Das Verf., Oxals. aus Cellulose enthaltenden Rohmaterialien herzustellen, beruht darauf, dafs zur Einleitung und teilweisen Durchführung des Schmelzprozesses die Schmelze der zur Herstellung dienenden, üblichen u. bekannten Rohmaterialien zunächst in geschlossenen Gefäfsen (unter Luftabschlufs) im Vakuum bei niedrigen Temperaturen (bis höchstens 180° C.) vorgenommen wird. Es ist hierbei von Vorteil, die verwendeten Cellulosematerialen vorher unter Vakuum zu trocknen u. zu entlüften. (Patentbl. **20**. 552. DRP. 103856. 18/9. 95.)

Franz Hofmeister und **Otto v. Fürth**, Strafsburg i. E., *Verf. zur Darst. der den Blutdruck steigernden Substanz der Nebenniere.* Frische tierische Nebennieren werden zerkleinert und mit 5%iger Zinksulfatlsg. extrahiert. Die durch Eindampfen eingeengte und filtrierte Extraktionsfl. wird so lange mit Ammoniak versetzt, als ein Nd. entsteht. Dieser wird abfiltriert, mit W., A. und Ä. ausgewaschen, in 95%igem A. suspendiert und durch Zusatz von Schwefels. bis zu saurer Rk. zers. Die saure Lsg. wird durch $^1/_2$stündiges Kochen mit Zinkstaub reduziert, sodann mit Zinkoxyd neutralisiert und darauf filtriert. Das Filtrat wird durch Zusatz von A. und Ä. und eintägiges Stehen in der Kälte von Zinksulfat befreit. Der Rückstand des Alkohol-Ätherauszuges wird in beliebiger Konzentration in W. aufgelöst und in dieser Form, vor Licht und Luft geschützt, aufbewahrt. Die Lsg. wirkt, Tieren intravenös verabreicht, kräftig blutdrucksteigernd. (Patentbl. **20**. 559. DRP. 103865. 16/7. 98.)

A. Brauer, Lüneburg, *Verf. zur Extraktion von Gerbstoff aus Leder und zur Vorbereitung desselben zur Leimgewinnung.* Um Gerbstoff aus Leder zu extrahieren und dasselbe zur Leimgewinnung vorzubereiten, wird es mit Ammoniaklsg. unter Druck behandelt. (Patentbl. **20**. 553. DRP. 103981. 18/12. 97.)

Pharmazeutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans, Frankfurt a. M., *Verf. zur Gewinnung der wirksamen Schilddrüsensubstanz in ungerinnbarem Zustande.* Gut zerkleinerte Schilddrüsen werden so lange mit Formaldehydlsg. (1:2000) ausgelaugt, bis keine nennenwerten Mengen mehr in Lsg. gehen. Nunmehr wird im Vakuum eingeengt, bis die Lsg. etwa 1 g trockenes Schilddrüseneiweifs in 50 ccm Fl. enthält. Der Auszug soll medizinischen Zwecken dienen. (Patentbl. **20**. 559. DRP. 103989. 17/11. 97.)

Pharmazeutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung mit Chlor substituierter Eiweifsderivate.* **Das Verf. beruht darauf, dafs mit Chlor substituierte, durch Behandeln mit Chlor oder mittels Elektrolyse von Eiweifs-Kochsalzlsgg. erhaltene Eiweifskörper (Albumine, Albuminate, Albumosen, Peptone, Albuminoide) bei der Spaltung mit SS. (in der Wärme), analog den jodierten u. bromierten Prodd. auch Patent 92993 (vergl. C. 97. II. 968), chlorreichere Derivate liefern, die noch durch Behandlung mit Lauge, A. u. Ä. gereinigt werden.** Die neuen Substanzen sollen medizinische Verwendung finden. (Patentbl. **20**. 648. DRP. 104103. 1/7. 97.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung schwer verdaulicher Tanninformaldehyd-Eiweifsverbindungen.* Dem Magen- und Darmsafte schwer zugängliche Tanninformaldehyd-Eiweifsverbb. werden dadurch erhalten, dafs man das bekannte Tanninformaldehyd, das z. B. nach dem Verf. der Patentschrift 88082 (vergl. Ber. Dtsch chem. Ges. **29**. 750 und C. **96**. II. 1016) oder durch Vermischen von Tannin- mit Formaldehydlsgg. in äquivalenten Verhältnissen darstellbar ist, in alkoh. oder alkal. Lsg. mit Lsgg. von Eiweifskörpern behandelt, mit oder ohne Neutralisation derselben u. auf die so dargestellten Tanninformaldehyd-Eiweifsverbb. die in den Patentschriften 88029 u. 90215 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 815 und C. **97**. I. 1111) angegebenen Arbeitsmittel des längeren Erhitzens oder der Behandlung mit AA. oder SS. einwirken läfst. Die erhaltenen Verbb. sind weifslichrötliche Pulver; sie sind unl. in W. und den üblichen Lösungsmitteln, allmählich l. in Alkalien. Mit chemisch reiner Schwefels. erhitzt, werden sie, ebenso wie Tannin. formaldehyd, erst grün und dann blau gefärbt. Sie enthalten etwa 43 % Tanninformaldehyd. (Patentbl. **20**. 655. DRP. 104237. 29/7. 98.)

Wilhelm Beckers, Kempen a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung von Milchsäure aus Abwässern.* Das Verf. zur Gewinnung von Milchs. aus den Abwässern der Konserven-, insbesondere der Sauerkrautfabriken besteht darin, dafs man die in den Abwässern enthaltene Milchs. mit einem geeigneten Mittel, z. B. Kalkmilch oder kohlensaurem Kalk oder dergl. neutralisiert u. durch Eindampfen der Lauge, wobei gleichzeitig die in den Abwässern enthaltenen Albuminate ausfallen oder durch geeignete Mittel koaguliert werden können, das milchsaure Salz zum Auskrystallisieren bringt. (Patentbl. **20**. 648. DRP. 104281. 18/9. 98.)

Chemische Fabrik Pfersee-Augsburg Dr. v. Rad, Pfersee-Augsburg, *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen des Caseïns mit Arsen.* Arsenverbb. des Caseïns werden ähnlich wie die gemäfs Patent 100874 (vergl. C. **99**. I. 957) darstellbaren Metallverbb. des Caseïns dadurch erhalten, dafs man freies Caseïn, in A. suspendiert, mit einer wss. oder alkoh. Lsg. einer Arsenhalogenverb. mehrere Stunden kocht. Der A. kann auch durch ein anderes indifferentes Suspensionsmittel, wie z. B. Aceton, oder konzentrierte Salzlsg. ersetzt werden. Die neuen Substanzen sind in W. und verdd. Alkalien ll.; werden jedoch aus diesen Lsgg. durch SS. ausgefällt. Das Arsen sowohl wie das Halogen lassen sich durch die üblichen Rkk. erst nach der Zers. der Substanzen nachweisen. Die Arsencaseïnate sollen zu medizinischen Zwecken Verwendung finden. (Patentbl. **20**. 675. DRP. 104496. 29/4. 98.; II. Zus.-Pat. zu 100874. 30/11. 97.; vergl. I. Zus.-Pat. 103580 S. 600.)

Joh. Rud. Geigy & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung aromatischer Paraamidoaldehyde und ihrer Derivate.* Das Verf. ermöglicht, in irgend ein aromatisches primäres, sekundäres oder tertiäres Amin mit unbehinderter Parastelle, ebenso in deren Sulfosäuren die Aldehydgruppe direkt einzuführen. Die dem Verf. zu Grunde liegende Rk. beruht auf der gleichzeitigen Einw. von Formaldehyd und einem aromatischen Hydroxylaminderivat oder der Sulfos. eines solchen auf ein aromatisches Amin oder dessen Sulfos., wobei sich direkt der dem Amin, bezw. seiner Sulfos. entsprechende Aldehyd in Verb. mit einem dem Hydroxylamin entsprechenden Amin (bezw. einer Amidosulfos.) bildet.

So liefern z. B. Dimethylanilin, Formaldehyd und m-Sulfo-p-tolylhydroxylamin die Anhydroverb. des Dimethyl-p-amidobenzaldehyds mit p-Toluidinsulfos., entsprechend den Gleichungen:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>N\cdot C_6H_5 + CH_2O + \begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\!>N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}SO_3H\\CH_3\end{matrix} =$$

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N{<}\frac{OH}{C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H} + H_2O =$$

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H + 2H_2O.$$

Diese Anhydroverbb. werden durch Erhitzen ihrer Lsg. mit Alkalien oder SS. in ihre Komponenten gespalten, und man erhält einerseits den betreffenden Amidoaldehyd oder die Sulfos. eines solchen, andererseits ein Amin oder eine Amidosulfos. Nach vorliegendem Verf. sind folgende zum Teil noch nicht bekannte aromatische Amidoaldehyde dargestellt worden:

Dimethyl-p-amidobenzaldehyd (F. 73°), *Monomethyl-p-amidobenzaldehyd* (gelbliche Krystalldrusen, ll. in A., Bzl. u. verd. SS., F. 57—58°), *Monoäthyl-p-amidobenzaldehyd* (dichte Büschel langer, spitzer, weißer Nadeln aus Bzn.-Bzl.), *Monomethyl-p-amido-m-toluylaldehyd* (kleine, farblose Blättchen, wl. in W., ll. in Bzl., A. und verdd. SS., F. 114°), *Monoäthyl-p-amido-m-toluylaldehyd* (lange, dünne Nadeln, F. 70°), *Methylbenzyl-p-amidobenzaldehyd* (dicke, gelbliche, zu Büscheln vereinigte Prismen, ll. in A., Ä. u. Bzl., swl. in Bzn., F. 63°), *Äthylbenzyl-p-amidobenzaldehyd* (dickes, gelbliches Öl, das unter 0° fest wird), *Benzyl-p-amidobenzaldehyd* (krystallinisch erstarrendes, gelbes Harz, ll. in A., Ä. und Bzl., wl. in Bzn., auch in verd. SS. unl.), *Benzyl-p-amido-m-toluylaldehyd* (gelbes, unkrystall. Harz), *Phenyl-p-amidobenzaldehyd* (gelbe, glasige, dem Kolophonium ähnliche M., in der Kälte spröde u. pulverisierbar, bildet bei 70° ein dickflüssiges Öl; sll. in Ä. u. Bzl., weniger l. in A., swl. in W. [auch kochendem]; mit salzs. p-Phenylendiamin entsteht eine braunrote Farbe, die in kurzer Zeit in ein intensives Violettschwarz übergeht), *Methyl-* und *Äthylphenyl-p-amidobenzaldehyd* (dem vorigen ähnlich), *p-Amidobenzaldehyd*, *m-Methoxy-p-amidobenzaldehyd* (kleine, gelbliche Kryställchen aus Bzl.-Benz., ll. in verd. Mineralss., F. 98°), *m-Äthoxy-p-amidobenzaldehyd* (67°), *α_1-Amido-α_2-naphtaldehyd* (erhältlich in polymer Form als ein in W. unl. bräunlich-gelbes, amorphes Pulver, swl. in A., etwas leichter l. in Ä. u. Bzl.), *α_1-Äthylamido-α_2-naphtaldehyd* (braunes, amorphes Pulver, unl. in W., sll. in Ä. u. Bzl., weniger ll. in A.; giebt mit p-Phenylendiamin blaurote Färbungen), *α_1-Phenylamido-α_2-naphtaldehyd* (hellgelbes, amorphes, in A. u. Ä. nur wenig, etwas mehr in Bzl. l. Pulver), *Aldehydodiphenylaminsulfosäure* (das Na-Salz ein hellgelbes, in W. sll. Pulver), *Aldehydomethyl-* und *-äthylbenzylanilinsulfosäure* (die Na-Salze ungemein ll. in W. und auch zl. in h. A., die Hydrazone sind krystall. ungefärbte Ndd.), *Aldehydobenzylanilin-* u. *-benzyl-o-toluidinsulfosäure* (Na-Salze ebenfalls ll., die Hydrazone flockige Ndd.), *Aldehydodibenzylanilinmono-* und *-disulfosäure*, *p-Aldehydo-α_1-naphtylamin-β_1-sulfosäure* (Na-Salz, graues Pulver, ll. in W., das Hydrazon ein krystall., bräunlich-gelber Nd.). (Patentbl. **20**. 519. DRP. 103578. 9/1. 98.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung monomolekularer Säurederivate des Eugenols und Isoeugenols.* Die Darst. der Säurederivate des Eugenols und Isoeugenols wird durch Säureanhydride ganz glatt in der Kälte dadurch bewerkstelligt, daß die Operation bei Gegenwart von konz. Schwefels. oder anderen Kondensationsmitteln, wie Natriumacetat, Chlorzink, Säurechlorid etc., erfolgt.

Die nach dem Verf. dargestellten Derivate des Eugenols und Isoeugenols sind monomolekular, und ihre Eigenschaften zeigen volle Übereinstimmung mit den Angaben der Litteratur, soweit hiervon eine Beschreibung vorliegt. — *Propionyl-i-eugenol*, ölige Fl., Kp. 288—292°, Kp_{40}. 181—185°; *Benzoyl-i-eugenol*, F. 103—104°. (Patentbl. **20**. 519. DRP. 103581. 1/6. 98.)

Wilhelm Krauth, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines cyklischen Aldehyds der Terpenreihe.* Cyklische Aldehyde der Terpenreihe sind bis jetzt nicht bekannt. Zur Darst. eines solchen wird das zuerst von Semmler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2520) dargestellte Cyklo-Linaloolen durch verd. Permanganatlsg. zu dem Glykol $C_9H_{16}:C(OH)\cdot CH_2OH$ oxydiert. Dieses Glykol wird in gleicher Weise wie andere Glykole der allgemeinen Formel:

$$\frac{R}{R}{>}COH\cdot CH_2OH$$

durch verd. SS., Chlorzink oder andere geeignete Kondensationsmittel unter Wasserabspaltung u. gleichzeitiger Umlagerung in den zugehörigen Aldehyd von der Formel:

$$C_8H_{16}CH \cdot CHO$$

übergeführt. Der Aldehyd soll Verwendung in der Parfümerie finden. Gelbliche, ölige Fl. von an Citronen und Pfefferminz erinnerndem Geruch. D. 0,904. Kp_{15}. 83—84°. (Patentbl. **20**. 519. DRP. 103658. 8/10. 97.)

Wilhelm Krauth, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines cyklischen primären Alkohols der Terpenreihe.* Durch Reduktion des gemäfs Pat. 103658 (vgl. vorstehend) erhältlichen cyklischen Terpenaldehyds wird ein cyklischer primärer A. der Terpenreihe erhalten. Er besitzt einen angenehmen, an Rosen erinnernden Geruch und soll in der Parfümerie Verwendung finden; Kp_{15}. 91—92°, D. 0,888. (Patentbl. **20**. 589. DRP. 103979. 8/10. 97.)

Constantin Fahlberg, Salbke-Westerhüsen a. E., *Verfahren zur Verarbeitung eines Gemenges von o- und p-Sulfobenzoësäure auf p-Sulfaminbenzoësäure oder einen Ester hiervon oder p-Sulfobenzoësäurediamid und Saccharin.* Das Pat. 96125 (vgl. C. **98**. I. 1224) geht von ganz reinem o-benzoësulfosaurem Kalium aus, um direkt zu einem chemisch reinen Benzoësäuresulfinid oder Saccharin zu gelangen. Man kann indessen als Ausgangsmaterial auch das nach Pat. 103943 (vergl. nachstehend) dargestellte Gemisch der neutralen oder sauren Kaliumsalze benutzen. Dieses wird mit A. und Salzs. in die beiden p- und o-Estersulfoss. $C_6H_4<^{COOR}_{SO_2OH}$ übergeführt. Diese liefern die beiden Estersulfochloride $C_6H_4<^{COOR}_{SO_2Cl}$. Die Estersulfochloride werden mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak amidiert und verseift, und zwar je nach der Natur des betreffenden Esters verschieden:

1. Bei gewöhnlichem atmosphärischen Druck und mit ungenügenden Mengen an kohlensaurem oder Ätzammoniak werden zunächst die Sulfochloridgruppen bei beiden Estern gleichmäfsig amidiert und die Sulfaminbenzoësäureester erhalten.

2. Bei gewöhnlichem atmosphärischen Druck und einem Überschufs an kohlensaurem oder Ätzammoniak wird der p-Ester weder verseift, noch diamidiert, während der o-Ester glatt zu Saccharinammonium (s. Fahlberg, List, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1602) verseift wird.

3. Bei einem geringen Überdruck in geschlossenen Gefäfsen u. einem Überschufs an kohlensaurem oder Ätzammoniak wird der Ester der p-Sulfaminbenzoës. zum Teil diamidiert zu dem p-Diamid:

$$C_6H_4<^{CONH_2}_{SO_2NH_2}$$

mit dem F. von etwa 245°, während ein anderer Teil zu p-Sulfaminbenzoës. verseift wird. Man kann das p-Diamid von der Lsg. abfiltrieren u. letztere der fraktionierten Fällung gemäfs der Patentschrift 64624 unterziehen (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. Ref. 29). Läfst man kohlensaures oder Ätzammoniak in Gegenwart von Wasser bei einem Überdruck einwirken, der dem einer Temperatur von 110—120° entspricht, so wird der Ester der p-Sulfaminbenzoës. vollständig zu p-Sulfaminbenzoës. verseift. Das Saccharinammonium wird unter den letzterwähnten Bedingungen noch nicht verändert.

4. Werden die bei der Amidierung unter Nr. 1 erhaltenen beiden sulfaminbenzoësauren Ester mit Hydraten oder Carbonaten der Alkalien oder alkal. Erden in Ggw. von W. gekocht, so erfolgt ihre Verseifung vollständig zu p-Sulfaminbenzoës., bezw. Saccharin. Man fällt dann die alkal. Lsg. fraktioniert gemäfs Pat. 64624.

Kommt es darauf an, neben Saccharin den p-Sulfaminbenzoësäureester zu gewinnen, so verfährt man nach Nr. 2; man kann ihn durch Filtration von dem gebildeten Saccharinammonium trennen und durch Auswaschen mit W. u. Umkrystallisieren reinigen. (Patentbl. **20**. 551. DRP. 103298. 25/4. 95.)

Schlufs der Redaktion: den 30. Okt. 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 21. 22. November.

Anorganische Chemie.

Henri Moissan, *Bildung von Ozon bei der Zersetzung von Wasser durch Fluor.* Leitet man Fluor in W., welches konstant auf 0° abgekühlt wird, so entsteht reichlich Ozon. Zur Bestimmung der Menge desselben wird das entstehende Gas in einen Kolben geleitet und dort mit KJ in Ggw. von überschüssiger H_2SO_4 titriert. Um die Jodlsg. ohne Ozonverlust in den Kolben einführen zu können, setzt man auf den Kolben einen ausgezogenen Scheidetrichter, welcher mit der mit H_2SO_4 versetzten Lsg. angefüllt wird. Kühlt man den Kolben dann mit fester CO_2 u. Aceton ab, so zieht sich das Gas zusammen, und die Fl. dringt beim Öffnen des Hahnes in den Kolben ein. Die Jodlsg. wird in dieser Weise mehrmals eingeführt, bis das Gas die Jodlsg. nicht mehr färbt. Das Ende der Rk. wird daran erkannt, daſs man den Kolben wieder die Laboratoriumstemperatur annehmen läſst, und eine Gasblase die im Trichter befindliche Jodlsg. durchstreichen läſst. Die Blase darf alsdann keine Färbung bewirken. Nach dem Umschütteln des Kolbens wird das ausgeschiedene Jod mit Natriumhyposulfit titriert.

Verschiedene Versuche ergaben das Resultat, daſs nach 5 Min. 5,63 ccm, nach 10 Min. 9,07 ccm u. nach 30 Min. 14,39 ccm Ozon in 100 ccm Gas enthalten waren. Nach dieser Zeit bleibt der Gehalt konstant. In Wirklichkeit ist der Gehalt des bei der Einw. von Fluor auf W. entstehenden Gases an Ozon gröſser, als obige Zahlen angeben, weil die Vertreibung der Luft aus dem Kolben eine gewisse Zeit erfordert.

Der Einfluſs der Schnelligkeit des Gasstromes ist von groſser Bedeutung. Bei obigen Verss. betrug die Schnelligkeit 3 Liter pro Stunde. Je schneller der Gasstrom ist, desto gröſser ist, wenn das W. ständig auf 0° gehalten wird, der Gehalt an Ozon. Zwischen den beiden Rkk.: 1. B. von blauem Ozon bei der Zers. von W. durch überschüssiges Fluor, und 2. Zers. des Ozons bei der umgebenden höheren Temperatur stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Bei mehreren Verss., bei welchen die Schnelligkeit des Fluorgasstromes kleiner war, als 3 Liter pro Stunde, schwankte der Gehalt an Ozon zwischen 10 und 12%. Bei anderen Verss., bei welchen nicht auf 0° abgekühlt wurde, war der Ozongehalt bedeutend kleiner. — Diese leichte B. des Ozons könnte praktischer Anwendung fähig sein. Die Darst. des Fluors auf elektrolytischem Wege ist zwar noch schwierig, sie ist aber nicht kostspielig. — Das so dargestellte Ozon enthält keine Stickoxyde, jede sekundäre Rk. wird vermieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 570—73. [16/10.*].) Hesse.

Raymond W. Tunnel u. Edgar F. Smith, *Wirkung von Salzsäuregas auf Sulfate, Selenate, Tellurate und Phosphate.* Bekanntlich können Selen- und Tellurs. aus ihren Salzen durch HCl-Gas verdrängt werden. Zur Entscheidung der Frage, ob es möglich sei, aus einem Gemisch von Selenaten u. Telluraten mit Sulfaten die Selen- und Tellurs. auf diesem Wege von der H_2SO_4 zu trennen, haben Vff. eine Reihe von Verss. angestellt, aus denen hervorgeht, daſs eine solche Trennung nicht möglich ist. Bei der Einw. von trockenem HCl auf ein Gemisch von Selenat, bezw. Tellurat und Sufat wurden zugleich wechselnde Mengen von H_2SO_4 (bis zu 75%) verdrängt. Weitere Verss. ergaben, daſs beim Überleiten von HCl über Kaliumsulfat in der

Kälte letzteres an Gewicht zunimmt. Es entsteht hier aller Wahrscheinlichkeit nach ein Additionsprod., da der Körper beim Erhitzen auf 130° oder beim Stehen über Natronkalk seine Zus. nicht änderte. Fand die Einw. des HCl auf das trockene Kaliumsulfat bei starker Rotglut statt, so wurde ein Teil der H_2SO_4 (19°/₀) durch HCl verdrängt. Die Eliminierung der H_2SO_4 war am bedeutendsten bei Ggw. von Selenaten oder Telluraten, jedoch niemals fast quantitativ, wie Heusgen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 1671) angiebt. Die Verdrängung der H_2SO_4 aus einem ihrer beständigen Salze durch HCl ist nach Ansicht der Vff. der Massenwirkung zuzuschreiben. Phosphorsäure wird dagegen auch in Gemischen mit Selenaten und Telluraten durch HCl nicht verdrängt, so dafs hier eine Trennung möglich ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 929—32. Oktober. John Harrison's Lab.) Düsterbehn.

F. W. Küster und **A. Thiel**, *Über das Schmelzen des Natriumthiosulfats, ein Beitrag zur Kenntnis der Hydrate.* Aus der von den Vff. ausgeführten Bestimmung der Leitfähigkeit geschmolzenen Thiosulfats von verschiedenem Wassergehalt geht hervor, dafs die Verflüssigung des krystallwasserhaltigen Thiosulfats $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ beim Erwärmen keine einfache Schmelzung ist, sondern dafs vielmehr das Salz dadurch in seine Komponenten, $Na_2S_2O_3$ und H_2O, zerfällt. — Die Leitfähigkeit der Schmelze ist proportional dem Wassergehalt. (Z. anorg. Ch. **21**. 401—4. 9/10. [12/8.] Clausthal. Lab. d. Bergakademie.) Düsterbehn.

C. A. Lobry de Bruyn, *Über das freie Hydrazin.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**. 174; C. **96**. II. 627.) Nach Verss. von J. W. Dito, die bald mitgeteilt werden sollen, bildet Na mit freiem Hydrazin unter Wasserstoffentw. ein weifses Pulver, das sich wie das Natriumsalz des Hydroxylamins (Rec. trav. chim. Pays-Bas **11**. 33; C. **92**. II. 209) verhält. Weifser P liefert eine seltsame schwarze Substanz; eine Benzinlsg. von Phosgen reagiert heftig, doch hat sich bisher noch nicht ermitteln lassen, ob die dabei entstehenden Prodd. identisch mit den Carbohydraziden etc. von Curtius und Heidenreich (J. pr. Chem. [2] **52**. 454; C. **96**. I. 204) sind. Auch CO_2, SO_2, N_2O reagieren mit dem freien Hydrazin. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 297—98. 7/10. [Juni.] Organ.-chem. Univ.-Lab. Amsterdam.) Roth.

L. Vanino, *Über eine allgemeine Eigenschaft der phosphorigen Säure.* Versetzt man z. B. 10 g einer 10°/₀ig. Kupfervitriollsg. mit einigen Grammen phosphoriger S., so verursacht Natronlauge nur eine vorübergehende schwache Fällung, die auf weiteren Zusatz von Natronlauge wieder verschwindet. Auf ähnliche Weise lassen sich bei den Salzen der alkal. Erden, bei Kadmiumsalzen, Kobalt- und Nickelsalzen, bei Eisen in der zwei- wie dreiwertigen Form alkal. reagierende Lsgg. darstellen. Die Rk. ist allgemein, sie versagt nur bei den Metallen, welche keine Hydroxyde bilden, also bei Silber, bei den Quecksilbersalzen in der Oxydul- wie Oxydform. Die Lsgg. sind gegen Soda meist beständig, gegen Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid zeigen sie mitunter ein merkwürdiges Verhalten. So reagiert die mit Mangansalz hergestellte Lsg. anfänglich nicht gegen Schwefelwasserstoff, und die mittels Ferrisalz hergestellte Lsg. zeigt eine auffallende Beständigkeit gegen Schwefelammonium, auf die bereits Grützner in seiner Arbeit über phosphorigsaure Salze hingewiesen hat. Die Kupferlsg. tritt weder mit Sodalsg., noch Rhodanammon in Wechselwirkung, auf Zusatz einer geringen Spur Traubenzucker tritt Reduktion ein. Die Analysen gaben bis jetzt keine befriedigenden Resultate, doch ist anzunehmen, dafs, ähnlich wie bei der arsenigen S., zunächst einfache Salze entstehen, die mit dem vorhandenen phosphorigsauren Natron sich zu Doppelsalzen vereinigen. Die Rk. dürfte in folgenden Gleichungen einen befriedigenden Ausdruck finden; z. B.:

$$CuSO_4 + H_3PO_3 = CuHPO_3 + H_2SO_4$$
$$CuHPO_3 + NaOH = CuNaPO_3 + H_2O.$$

(Pharm. Centr.-H. **40**. 637—68. 19/10.) ARENDT.

Arnott R. Foster u. **Edgar F. Smith**, *Die Persulfate von Rubidium, Cäsium und Thallium.* Zur Darst. von *Rubidiumpersulfat* wurde eine Mischung von 2 Tln. H_2SO_4 (D. 1,35) und 1 Tl. gesättigter Rubidiumsulfatlsg. in einer der von NERNST empfohlenen, geteilten Zellen elektrolysiert. Die Zelle war von einer Kältemischung aus Eis und NaCl umgeben. Versuchsbedingungen: 1,575 qcm Anodenoberfläche, 0,45 Amp. und 8 Volt. Die Abscheidung des Persulfats begann nach etwa 20 Min. Farblose Nadeln (aus W.) von der Zus. $Rb_2S_2O_8$; 100 Tle. W. von 22,5° l. 3,32; 3,49 Teile des Salzes. — Das *Cäsiumpersulfat* wurde in analoger Weise dargestellt. Versuchsbedingungen: 1,57 qcm Anodenoberfläche, 0,32 Amp. und 6 Volt. Farblose Nadeln aus W.; 100 Tle. W. von 23° l. 8,71; 8,98 Tle. des Salzes. — *Thalliumpersulfat:* Nach etwa einstündiger Elektrolyse eines Gemisches aus 2 Tln. H_2SO_4 (D. 1,70) u. 1 Tl. gesättigter Thalliumsulfatlsg. durch einen Strom von 0,45 Amp. u. 14 Volt (Anodenoberfläche 1,57 qcm) schied sich an der Anode eine weiße, in W. sll. Krystallm. ab, die sich jedoch so schnell zers., daß eine Analyse dieses, im übrigen die Rkk. eines Persulfats zeigenden Salzes unmöglich war. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 934—36. Oktober. JOHN HARRISON's Lab.) DÜSTERBEHN.

W. Muthmann und **L. Stützel**, *Beiträge zur Spektralanalyse von Neodym und Praseodym.* Unter den gefärbten Ceriterden ist das *Praseodym* durch die eigenartig grüne Färbung seiner Salze und ein relativ einfaches Absorptionsspektrum ausgezeichnet, welches im sichtbaren Teil des Spektrums nur aus 5 Banden besteht. Das Atomgewicht dieses auch verhältnismäßig leicht rein zu erhaltenden Elementes beträgt nach Bestimmungen v. SCHEELE's u. JONES' 140,4, bezw. 140,45. Ob das Praseodym wirklich völlig einheitlicher Natur ist, muß trotzdem zweifelhaft bleiben, da BETTENDORF (LIEBIG's Ann. **256**. 159; C. **90**. I. 707) gefunden hat, daß bei lange fortgesetztem Umkrystallisieren des Nitrats die gelben Liniengruppen des Spektrums langsam verschwinden, und andererseits der Vf. und BÖHM beobachtet haben, daß man bei der Fraktionierung des alten Didyms nach einer besonderen basischen Methode Oxydgemische erhalten kann, welche die gelben Bänder des Praseodymspektrums noch sehr deutlich, die blauen u. violetten dagegen kaum noch zeigen. Ferner hat CROOKES ein Präparat untersucht, welches von Praseodymlinien nur noch die violette mit $\lambda = 443$ aufwies; ein anderes, von SCHOTTLÄNDER beschriebenes Prod. zeigte dagegen nur noch die blaue Praseodymlinie, $\lambda = 469$; es könnte danach scheinen, als ob das Praseodym im Sinne der CROOKES'schen „One band — one element"-Theorie aus so viel Elementen besteht, wie es Absorptionsbänder besitzt. Demgegenüber weisen die Vff. jedoch auf von ihnen gemachte Beobachtungen hin, welche zeigen, daß das intensive Hervortreten gewisser Streifen im Absorptionsspektrum durch Anreicherung des Materials an gewissen fremden Elementen bedingt sein kann. — Bezüglich der Einheitlichkeit des ein äußerst kompliziertes Absorptionsspektrum zeigenden *Neodyms* läßt sich noch schwieriger etwas Bestimmtes sagen. In völlig reinem Zustand ist dieses Element anscheinend überhaupt noch nicht dargestellt worden; auch die Abscheidung nach der Sulfatmethode von MUTHMANN und ROELIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1718; C. **98**. II. 408) versagte, als man bei einem noch 2°/₀ Praseodym enthaltenden Präparat anlangte. Die neutrale Neodymchloridlsg. zeigt nach FORSLING 24 Banden; von diesen fließen bei einigermaßen konz. Lsgg. die in Gelb und in Grün in sich zusammen, während andererseits beim Verdünnen speziell die Banden im Rot verschwinden; ferner ist die Lichtquelle von großem Einfluß; am besten ist es, als solche das Sonnenlicht zu verwenden.

Abhängigkeit der Wellenlängen im Absorptionsspektrum vom säurebildenden Bestandteil der Salze. Von BUNSEN ist 1866 (LIEBIG's Ann. **128**. 100) an Didymsalzen beobachtet worden, daſs mit wachsendem Molekulargewicht der wasserfreien Salze sich die Banden nach dem roten Ende des Spektrums hin verschieben. Dies gilt nun sicherlich nicht allgemein, doch sind stets Unterschiede in der Lage der Bänder bei den einzelnen Salzen zu konstatieren. Besonders stark weicht das Spektrum der Salze mit carboxylhaltigen SS. von dem der Chloride, Nitrate etc. ab; während z. B. Neodymnitrat die Lsgg. himbeerrot färbt, erscheint die Lsg. des Neodymkaliumcarbonats ziemlich intensiv blau. Auch die Lage der einzelnen Banden im Spektrum der verschiedenen Salze weicht häufig so weit von einander ab — es wurden Verschiebungen bis zu 7,5 λ konstatiert —, daſs man kaum glaubt, noch Lsgg. desselben Metalles vor sich zu haben. — Hier wurde auch folgende Beobachtung gemacht, welche sehr gegen die oben zitierte Theorie von CROOKES (Chem. News **54**. 27; J. Chem. Soc. London **55**. 264; C. **89**. I. 742, II. 20) spricht. Beim Verdünnen von Neodymnitratlsgg. verschwinden verschiedene Banden im Spektrum nicht gleichzeitig, sondern nacheinander; während aber z. B. die Bande $\lambda = 444$ in Nitratlsgg. am längsten bleibt, wird sie in der Carbonatlsg. zuerst unsichtbar; umgekehrt verschwindet die Bande $\lambda = 596{,}5$ beim Nitrat sehr bald und bleibt beim Carbonat am längsten bestehen. — Die beobachteten Farbenänderungen dürften im Sinne der Theorie der Lsgg. durch Änderungen im Dissociationszustand der Fll. bedingt sein.

Quantitative Bestimmung von Neodym und Praseodym mit Hilfe der Absorptionsspektralanalyse. Gewichts- u. maſsanalytische Methoden versagen, worauf auch MENGEL (Z. anorg. Ch. **19**. 67; C. **99**. I. 377) kürzlich hingewiesen hat, häufig, wenn in dem Erdengemisch neben Cer, Lanthan, Praseodym u. Neodym vorhanden sind; in solchen Fällen ist es jedoch noch möglich, mit Hilfe der Spektralanalyse die genannten Elemente quantitativ nebeneinander zu bestimmen. Verss. in dieser Richtung hat bereits SCHOTTLÄNDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 569; C. **92**. I. 661) angestellt, jedoch mit negativem Ergebnis. Der Miſserfolg dürfte jedoch nur auf Mängel in dem verwendeten Apparat oder geringe Empfindlichkeit der Augen des Beobachters für kleinere Lichtunterschiede zurückzuführen sein. Wenn auch viel von der jeweiligen Disposition des Experimentators abhängt, so gelingt es doch leicht, unter Benutzung eines geeigneten Spektralapparates, aus dem Durchschnitt einer gröſseren Reihe von Beobachtungen Zahlen zu gewinnen, welche mit den auf anderen Wegen ermittelten gut übereinstimmen. Das Prinzip der Verss. war das von VIERORDT (Anwendung des Spektralapp. zur quantit. chem. Analyse; Tübingen 1873) angegebene. Mit Hilfe einer Lsg. von bekannter Konzentration wird zunächst das Absorptionsverhältnis, $A = c : -\log J$, festgestellt. In dieser Gleichung ist A die gesuchte Konstante, c die Konzentration und J die nach dem Passieren einer 10 cm dicken Schicht übrig bleibende Lichtstärke, wenn die ursprüngliche $= 1$ gesetzt wird. Die gefundenen Werte werden zur Konstruktion von Kurvendiagrammen benutzt; aus letzteren lassen sich dann bei späteren Versuchen ohne weitere Rechnung die der spektralanalytischen Beobachtung entsprechenden Konzentrationsgrade ablesen; des weiteren ermöglichen diese Kurven eine Kontrolle über die Genauigkeit des ganzen Verf. Hervorzuheben ist noch, daſs bei jedem Elemente nur ganz bestimmte Konzentrationsverhältnisse und ferner nur die Benutzung gewisser Banden seines Spektrums gute Werte ergeben. Bei Praseodym z. B. erwies sich nur die blaue Bande mit $\lambda = 481-482$ zur Beobachtung geeignet; auch ist es hier nicht gut, stärkere als 2—6%ige Lsgg. des Chlorids oder Nitrats anzuwenden, weil in konz. Lsgg. der Wert für J zu klein wird. — Beim Neodym können die gelbe und die grüne Absorptionsbande gut gemessen werden; das Optimum der Konzentration beträgt ebenfalls 2—6%. — Nach diesem Verf. wurden verschiedene cerithaltige Mi-

neralien analysiert; *Orthit* von Miask, *Cerit* von Riddarhyttan und Orthit (sogen. *Allanit*) von Llano County in Texas. In allen diesen Mineralien war das Verhältnis von Neodym): Praseodym fast ganz konstant = 2 : 1, aus diesem auffälligen Ergebnis liefsen sich gewisse Schlüsse auf die Genesis dieser (u. anderer) Elemente ziehen, doch wollen die Vff. zu derartigen Spekulationen erst ein umfangreicheres u sicheres Material sammeln (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2653—77. 23/10. [4/10.]. Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss. München.) STELZNER.

Organische Chemie.

J. U. **Nef**, *Über das Phenylacetylen, seine Salze und seine Halogensubstitutionsprodukte.* Vf. hat früher (LIEBIG's Ann. **298**. 361; C. **98**. I. 370) nachgewiesen, dafs es zwei Reihen von KW-stoffen C_2H_2 u. deren Derivaten giebt. Die Vermutung, dafs Jodallylen, Jodphenylacetylen und einige von LESPIEU dargestellte Allylenderivate, sowie die Salze der monoalkylierten Acetylene Derivate des Acetylidens seien, hat sich nicht bestätigt. Isomere, welche zu je einer Reihe gehören, sind nicht gefunden worden; die Eigenschaften der halogenierten Acetylidene sind aber so auffallend verschieden von denen der halogenierten Acetylene, dafs sich daraus ein weiterer Beweis für die Konstitution der erstgenannten Körper ergiebt.

v. BAEYER's Jodacetylen ist als Dijodacetyliden erkannt worden; dagegen gehören das angenehm riechende u. nicht giftige Jodacetylen von PATERNÒ u. PERATONER wahrscheinlich der Acetylenreihe, die spontan entzündlichen giftigen Verbb C_2HCl u. C_2HBr dagegen der Acetylidenreihe an. Bei B. der Körper C_2HX (X = Cl·Br·J) wird es wahrscheinlich auf Gleichgewichtsverhältnisse ankommen, ob die Körper in die Acetylen- oder Acetylidenreihe übergehen. Ein entscheidender Beweis für die Konstitution der Acetylensalze als Acetylidenderivate ist noch nicht gefunden worden, die Auffassung ist daher nur wahrscheinlich; dagegen hat sich nichts ergeben, was gegen die Auffassung der Salze der monosubstituierten Acetylene spricht.

A. Darstellung von Phenylacetylen. Die Darst. von *Phenylacetylen* nach MORGAN aus Acetophenonchlorid ergiebt ein Gemisch von Verbb., aus dem Phenylacetylen nur durch das Cu-Salz in reinem Zustande zu isolieren ist; ω-Bromstyrol zers. sich viel schwieriger mit erhitztem Kalk, als α-Chlorstyrol; dagegen giebt es, ebenso wie α-Chlorstyrol, beim Erhitzen mit wenig A. und 3 Mol. festem KOH auf 120—140° gute Ausbeute an Phenylacetylen.

ω-Bromstyrol. Zimmtsäuredibromid wird 1 Stde. mit 10%ig. Sodalsg. auf 100° erhitzt. Hyazinthenartig riechendes Öl, auf der Haut stark brennend; Kp_{26}. 122°, Kp_{20}. 108°, im Kältegemisch erstarrend, $D^{24,6}$. 1,39. Na-Metall (2 At.) giebt mit Bromstyrol in absol. Ä. Phenylacetylennatrium und NaBr; daraus folgt, dafs Na in absol. Ä. leichter als alkoh. KOH (WURTZ'sche u. FITTIG'sche Synthese) Halogenwasserstoff abspaltet. — *Phenylacetylen.* ω-Bromstyrol wird mit absol. A. u. festem KOH 6—8 Stdn. auf 130—135° erhitzt; neben Phenylacetylen entsteht dabei Phenylvinyläthyläther (Kp_{24}. 115°), dagegen kein Styrol. Kp. 142—143°, D^{22}. 0,927. Das aus α-Chlorstyrol mit möglichst konz. Lsg. von 2 Mol. KOH in absol. A. bei 120° dargestellte Phenylacetylen enthält stets Spuren von Chlorstyrol. — *s-Phenylvinyläthyläther*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot OC_2H_5$. Entsteht sowohl aus α-, als auch aus ω-halogenierten Styrolen über Phenylacetylen als Zwischenprod., sowie auch durch Anlagerung von A. an Phenylacetylen bei 130—140° in Ggw. von KOH. Kp_{24}. 115°. Geht beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in Phenylacetaldehyd über. — *α-Bromstyrol.* Phenylacetylen wird durch H_2SO_4 in Acetophenon, durch Anlagerung von HBr (Einleiten von trockenem HBr-Gas in eine Lsg. des KW-stoffes in Eg.) in α-Bromstyrol übergeführt; als Nebenprod. bildet sich etwas Dihydrobromid. Stechend riechendes, die Augen stark reizendes Öl, Kp_{14}. 86—87°, D^{21}. 1,38. Giebt mit Na in äth. Lsg. kein

Phenylacetylennatrium, beim Erhitzen mit alkoh. Na-Äthylat auf 120° Phenylacetylen. Das aus Styroldibromid durch alkoh. KOH gewonnene Bromstyrol ist seines inkonstanten Kp. wegen offenbar ein Gemenge von *α*- und *ω*-Bromstyrol. — *Phenylacetylendibromid (s-Dibromstyrol)*, $C_6H_5(Br)C:C(Br)H$. B. aus Phenylacetylen und Br in Chlf. unter Kühlung. Angenehm riechendes Öl, Kp_{15}. 132—135°. Giebt mit Zn-Staub u. A. ein bei 100—142° (20 mm Druck) sd. Öl neben Phenylacetylen und etwas Harz, mit 1 Mol. KOH in A. hauptsächlich Bromphenylacetylen neben sehr wenig Phenylacetylen.

B. Synthesen mit Salzen des Phenylacetylens. *Phenylacetylennatrium* addiert sich wie Zinkäthyl besonders leicht an Carbonyl enthaltende Verbb., wie Aldehyde, Ketone, Säureester, -chloride und -anhydride. Es entsteht als weißer, körniger, sehr hygroskopischer Nd. beim Eintragen von Na-Draht in eine Lsg. von Phenylacetylen in absol. Ä.; das trockene, ätherfreie Salz entzündet sich nicht spontan, wird aber leicht durch W. zersetzt. — *Benzoylphenylacetylen*, $C_6H_5 \cdot C:C \cdot COC_6H_5$. B. aus molekularen Mengen Benzoylchlorid u. Phenylactylennatrium in Ä. in der Kälte. Farblose Tafeln (aus Lg., Kp. 40—60°), F. 49—50°, ll. in organischen Lösungsmitteln außer Lg. Giebt mit Jod in Ä. ein Jodadditionsprod., wasserhelle Krystalle (aus A.), F. 148—150°; die Lsg. in konz. H_2SO_4 giebt beim Fällen mit W. Dibenzoylmethan, F. 81°. Auch das Phenylacetylensilber setzt sich mit Benzoylchlorid, in der Kälte sehr langsam, beim Erhitzen bis zum Kp. des Benzoylchlorids sofort um; dagegen wirken Phenylacetylen und Benzoylchlorid selbst bei 150—160° nicht aufeinander ein.

Die Rk. zwischen Säurechlorid und Phenylacetylensalz ist keine doppelte Umsetzung, sondern eine Additionsrk.:

$$C_6H_5 \cdot C:CM + OC \cdot ClC_6H_5 = C_6H_5 \cdot C:C \cdot C(OM)ClC_6H_5 = C_6H_5 \cdot C:C \cdot CO \cdot C_6H_5 + MCl.$$

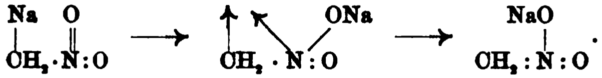
Acetylphenylacetylen, $CH_3 \cdot CO \cdot C:C \cdot C_6H_5$. B. aus molekularen Mengen Acetylchlorid u. Natriumphenylacetylen in starker Verdünnung mit abs. Ä. bei —10°. Süß und stechend riechendes Öl, Kp_{12}. 122—128°. Wird durch konz. H_2SO_4 in der Kälte in Benzoylaceton, F. 61°, umgewandelt; giebt mit Jod in Ä. ein Additionsprodukt, wasserhelle, würfelähnliche Krystalle (aus Ä., A. oder Lg.), F. 102°. Durch alkoh. Na-Äthylat tritt Verharzung ein; daher liefert Essigester kein Acetylphenylacetylen, wohl aber bildet sich dies (Kp_{22}. 130—130,5°) bei Verwendung von Acetanhydrid, woraus hervorgeht, daß auch diese Rk. eine Additionsrk. ist. — *Phenylpropiolsäureäther.* B. aus Phenylacetylennatrium u. Chlorkohlensäureester in Ä., Kp_{22}. 153°. — *Acetophenonphenylacetylen*, $C_6H_5(CH_3)C(OH) \cdot C:C \cdot C_6H_5$. B. aus Acetophenon und Phenylacetylennatrium in absol. Ä. bei längerem Stehen; die Rk. scheint, wie auch in anderen Fällen, umkehrbar zu sein, so daß fortwährend Vereinigung und Dissociation stattfindet, bis nach längerer Zeit ein Gleichgewichtszustand eintritt. Farblose Nadeln (aus Lg.), F. 77°, Kp_{18}. 190—198°. — *Benzophenonphenylacetylen*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C:C \cdot C_6H_5$. B. aus Phenylacetylen, Na-Draht u. Benzophenon in absol. Ä. Farblose Nadeln (aus Bzl. + Lg.), F. 82°. Die Verss. über Benzo- und Acetophenonphenylacetylen sollen fortgesetzt u. das Verhalten des Phenylacetylennatriums gegen andere Ketone und Aldehyde, sowie gegen ungesättigte Verbb., Nitrile, Nitrokörper, Olefine untersucht werden.

Phenylacetylen reagiert nicht mit Jodäthyl u. alkoh. Na-Äthylat, Benzoylchlorid bei 160° und Acetylchlorid bei 100°, wohl aber mit Sulfurylchlorid unter *B.* von SO_2, HCl und Chlorphenylacetylen, es wird also viel schwieriger angelagert, als das Na-Salz.

C. Über die Einwirkung von Natrium auf Ketone und Aldehyde.

Dibenzoyldioxystilben (Isobenzil), $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$. Körper wie COOR·CHNa·

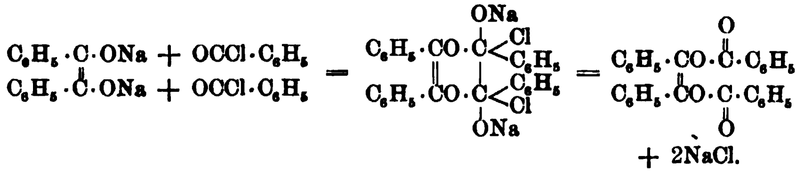
COOR, $NaCH_2 \cdot NO_2$, $CH_3CO \cdot CHNa \cdot COOR$ können, wie die Verss. mit Phenylacetylennatrium schliefsen lassen, als solche nicht existieren, vielmehr mufs in diesen Natriumcarbidverbb. sofort eine Anlagerung eines Teiles des Moleküls an das ungesättigte CO oder Nitrosyl stattfinden, d. h. das Na wird sofort vom C zum O übergehen, z. B.:



Die Thatsache, dafs die wirklichen Natriumcarbidverbindungen auffallend leicht dissociiert und von ungesättigten Körpern angelagert werden, läfst es möglich erscheinen, dafs auch andere Na-Verbb. und vielleicht Na selbst sich ebenso dissociieren und an ungesättigte Körper anlagern. Dafür spricht z. B. die Angabe BERTHELOT's, dafs Naphtalin Kalium unter B. von $C_{10}H_8K_2$ anlagert und die Beobachtungen von BECKMANN u. PAUL an Ketonen u. Aldehyden (LIEBIG's Ann. **266**. 1.; C. **91**. II. 931). Das Verhalten von Benzaldehyd liefse sich so erklären, dafs die zunächst mit 2 Na entstehende Natriumcarbidverb.:

$$\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}ONa\\Na\end{matrix} + OCHC_6H_5 = C_6H_5 \cdot CH(ONa) \cdot CH(ONa)C_6H_5$$

sofort von einem zweiten Mol. Aldehyd unter B. von Hydrobenzoïnnatrium aufgenommen wird. Das aus Benzil und Na in absol. Ä. entstehende Benzilnatrium besitzt die ihm von BECKMANN und PAUL zugeschriebene Formel nicht, sondern ist eine molekulare Verb. von Benzil u. Dinatriumdioxystilben, $C_6H_5 \cdot C(ONa) : C(ONa) \cdot C_6H_5$, denn es giebt mit verd. H_2SO_4 zersetzt gleiche Teile Benzil und Benzoïn, und mit Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid Benzil und Dibenzoyldioxystilben = Isobenzil, d. h. das durch Dissociation aus $C_6H_5 \cdot C(O) \cdot C(Na)(C_6H_5) \cdot ONa$ entstehende Salz $C_6H_5 \cdot C(ONa) : C(ONa)C_6H_5$ reagiert mit C_6H_5COCl folgendermafsen:



Diacetyldioxystilben, $C_6H_5 \cdot CO(COCH_3) : CO(COCH_3) \cdot C_6H_5$. B. aus Benzilnatrium und Acetanhydrid in Ä.; die Trennung von Benzil mufs durch fraktionierte Krystallisation erfolgen. Schwere wasserhelle Krystalle (aus Ä.) monoklin, F. 118°. Wird durch HNO_3 in Benzil und Essigs., durch Brom in Benzil und 2 Mol. Bromacetyl zerlegt; alkoh. KOH giebt Benzoïn u. Essigester, resp. K-Acetat. Es ist identisch mit THIELE's Diacetyldioxystilben, F. 110° (LIEBIG's Ann. **306**. 142; C. **99**. II. 44).

Aus der Synthese des Triphenylcarbinols aus CO, Benzaldehyd, Benzophenon mittels C_6H_5Br und Na, sowie des Benzoylbenzhydrols aus Benzil, Brombenzol und Natrium glaubt Vf. schliefsen zu sollen, dafs bei allen diesen Synthesen, so auch bei FITTIG's Synthese Natriumphenyl, entstanden aus Brombenzol durch Dissociation desselben in HBr und Phenylen und Anlagerung von Na an dieses, als Zwischenprodukt auftritt.

Die B. von Isobenzil aus Benzoylchlorid u. NaHg ist durch intermediäre B. von Benzil zu erklären, wofür die Thatsache spricht, dafs Benzoësester mit Na in Ä. Benzilnatrium liefert.

D. Über das Jodphenylacetylen. $C_6H_5 \cdot C \colon CJ$. Die Präparate von *Jodphenylacetylen*, dargestellt 1. nach LIEBERMANN u. SACHSE, 2. aus Jodphenylacetylendijodid, und 3. aus Phenylacetylendijodid u. alkoh. KOH, 4. aus Phenylacetylensilber, und 5. dem Doppelsalze $C_6H_5C_2Ag \cdot AgNO_3$, u. 6. aus Phenylacetylennatrium mit J in Ä. sind als völlig identisch befunden worden. Die vorteilhafteste Darst.-Methode ist die aus Phenylacetylennatrium, in absolutem Äther suspendiert, und Jod, gelöst in absolutem Äther. Farbloses, süfs riechendes Öl, Kp_{15}. 117°, D^{22}. 1,75; hält sich im Dunkeln längere Zeit unverändert. Wird durch ein Gemisch von Eg. u. konz. H_2SO_4 bei 30—40° in *Jodacetophenon*, F. 30°, Kp_{30}. 170° umgewandelt. Giebt mit tertiären Aminbasen kein Tetraalkylammoniumjodid, beim Erhitzen mit Ag-Acetat und Eg. auf 90—100° eine stechend riechende *Verbindung*, $C_{12}H_9JO_3$, Kp_{20}. 170°, Kp_{34}. 184—186°, die beim Behandeln mit konz. H_2SO_4 Jodacetophenon Kp_{15}. 156° liefert u. wahrscheinl. durch Anlagerung zweier Mol. essigs. Salzes an die Acetylenbindung:

$$C_6H_5 \cdot C \colon CJ + 2MOCOCH_3 = C_6H_5 \cdot C(OCOCH_3)_2CJM_2,$$

Zers. des Additionsprod. durch die Essigs. in $C_6H_5C(O \cdot COCH_3)_2CH_2J$ u. Abspaltung von $2H_2O$ entstanden ist.

Quecksilberphenylacetylen. $Hg(C \colon C \cdot C_6H_5)_2$. Jodphenylacetylen setzt sich mit Na nur bei Ggw. eines Lösungsmittels unter B. von Phenylacetylen um:

$$C_6H_5 \cdot C \colon CJ + 2Na = C_6H_5 \cdot \underset{\substack{| \\ Na}}{CNa \colon CJ} = C_6H_5 \cdot C \colon CNa + NaJ.$$

Diphenyldiacetylen entsteht dabei ebensowenig, wie beim Erhitzen von Jodphenylacetylen mit Phenylacetylennatrium in Ä. Aus Jodphenylacetylen u. Hg bei 100°, sowie aus einer mit HNaO versetzten wss. Lsg. von KJ und $HgCl_2$, der eine alkoh. Lsg. von Phenylacetylen zugegeben wird, entsteht Quecksilberphenylacetylen; farblose Blättchen (aus Lg.), F. 125°, ll. in Ä., swl. in k. A. und Lg. Giebt mit Jod in Ä. Jodphenylacetylen.

Jodphenylacetylenanilid. $C_6H_5 \cdot C \colon CJ \cdot HNHC_6H_5$. B. aus molek. Mengen von Jodphenylacetylen und Anilin in der Kälte; farblose, flache Nadeln F. 44—46°, sll. in organischen Lösungsmitteln aufser k. Lg. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren, sowie beim Erhitzen auf 100° u. wird durch alkoh. KOH in Phenyl- u. Jodphenylacetylen und Anilin übergeführt. Es zeigt durchaus nicht das Verhalten eines Jodalkyls und dissociiert sich nach zwei Richtungen, nämlich I. in $C_6H_5C \colon CJ$ und $HNHC_6H_5$, so entsteht durch Jod in Ä. neben Anilin Trijodstyrol, F. 110°, Acetanhydrid liefert Acetanilid u. Jodphenylacetylen, und ebenso bewirkt Zn-Staub und A. Spaltung in die Komponenten; und II. in $C_6H_5C \colon CH$ und $JNH \cdot C_6H_5$, das in p-Jodanilin übergeht, so beim Erhitzen mit abs. Ä. oder Eg. auf 100°, resp. 80—90° Das in ihm enthaltene Jodatom ist ungesättigt u. wird durch Aufnahme von Anilin dreiwertig; mit NH_3, Hydroxylamin, Methylalkohol, A., Malonsäureester entstehen keine Additions-, sondern nur die durch Dissociation nach II. sich bildenden Zersetzungsprodukte.

Das dem Jodphenylacetylen analog gebaute Jodcyan verhält sich ähnlich, es addiert, wie die entsprechenden Br- u. Cl-Derivate entweder an der Acetylenbindung oder am ungesättigten Halogenatom; so geben gleiche Moleküle Jodcyan und Anilin in absol. Ä. HCN u. p-Jodanilin, Verbb., die durch Dissociation nach II. aus dem Additionsprod. $N \colon CJH \cdot NH \cdot C_6H_5$ entstanden sind. Zu den Verbb., welche analoge Konstitution wie Jodphenylacetylenanilid besitzen, gehören wahrscheinlich auch die Chlorzinkdoppelsalze mit NH_3 und NH_2OH, die Additionsprodd. des Chlorcalciums mit H_2O und A. u. a. m.

Für die Drei-, resp. Fünfwertigkeit des Halogenatoms in O-freien Halogenderivaten spricht die Existenz der zweibasischen Fluorwasserstoffs., $HF \colon FH$, die der

Jodidchloride und der Jodoniumbasen, die alle leicht unter B. einwertiges Halogen enthaltender Körper zerfallen; es ist sehr wohl möglich, dafs bei Umsetzungen mehrwertiges Halogen enthaltende, leicht dissociierende Körper als Zwischenprodd. auftreten.

Jodphenylacetylen giebt mit 2 Mol. Malonester und alkoh. Na-Äthylatlsg. in der Kälte, wie beim Erwärmen *Acetylentetracarbonsäureester*, $(COOR)_2 \cdot CH \cdot CH(COOR)_2$, indem der durch Dissociation nach II. aus dem Additionsprod. gebildete Jodmalonester mit Na-Malonester reagiert; mit alkoh. Na-Äthylatlsg., Ätzkali oder KCN, sowie Zn-Staub und A. reagiert es unter B. von Phenylacetylen. (Wie Jodphenylacetylen verhalten sich auch die tetrahalogensubstituierten Methane.

Wird Jodphenylacetylen mit Malonester und Zn-Staub erwärmt, so scheint sich ein Gemisch gleicher Teile Styrolmalonester, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(COOR)_2$, u. Phenylacetylenmalonester, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CH(COOR)_2$, zu bilden. — Die Überführung des Jodphenylacetylens in Jodoso- und Jodoverbb. ist ohne Erfolg versucht worden, ebenso die B. tetraalkylierter Ammoniumjodide mit tertiären Aminbasen.

Jodallylen, $CH_3 \cdot C : CJ$. B. aus Allylensilber und einer wss. Lsg. von Jodjodkalium. Farbloses, stark süfs riechendes, nicht giftiges Öl. Kp. 109—110°, D^{22}. 2,08. Mit Jod in Ä. bildet sich das Dijodid, $CH_3 \cdot CJ : CJ_2$, F. 64°, mit Zn-Staub und A. in der Kälte Allylen.

E. Über das Bromphenylacetylen, $C_6H_5 \cdot C : CBr$. *ω-Dibromstyrol*, $C_6H_5 \cdot CH : CBr_2$. B. aus ω-Bromstyroldibromid und 1 Mol. KOH in alkoh. Lsg.; das Reaktionsprod. wird durch Behandeln mit Zn-Staub und A. in der Kälte von vorhandenem Phenylacetylendibromid befreit. Kp_{17}. 135—136°, Kp_{24}. 144°, D^{22}. 1,819. Giebt, dampfförmig über erhitztes Cu geleitet, Phenylacetylen.

Bromphenylacetylen. Aus Dibromstyrol u. alkoh. KOH (1 Mol.) bei 100°. Farbloses, stark süfs riechendes Öl, Kp_{16}. 96°, $D^{24,2}$. 1,456. Polymerisiert sich sehr rasch bei gewöhnlicher Temperatur; wird durch k. konz. H_2SO_4 in Bromacetophenon umgewandelt, mit Na in absol. Ä. entsteht Phenylacetylen. Bei Einw. von alkoh. KOH, resp. Na-Äthylat bei 100—120° entsteht viel Phenylessigs. neben wenig Phenylacetylen; Zn-Staub und A. liefern Phenylacetylen, ammoniakal. Kupferlsg. liefert Phenylacetylenkupfer. Gegen Malonester verhält es sich wie Jodphenylacetylen.

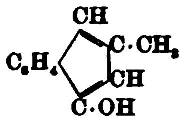
Bromphenylacetylendijodid, $C_6H_5 \cdot CJ : CBrJ$. Aus Bromphenylacetylen und Jod in äther. Lsg. entstehend; citronengelbe, quadratische Tafeln (aus Lg., Kp. 40—60°), F. 65—66°.

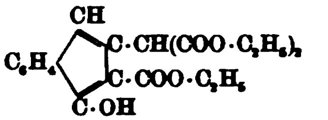
F. Über das Chlorphenylacetylen, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot Cl$. *Chlorphenylacetylen* entsteht in geringer Menge aus Phenylacetylen oder dessen Salzen und Sulfurylchlorid, oder aus dem aus ω-Chlorstyroldichlorid dargestellten Dichlorstyrol u. alkoh. KOH. Angenehm, sehr stark süfs riechendes Öl, Kp_{14}. 74°. Geht bei höherer Temperatur leicht in ein harziges Polymeres über. Bei der Darst. des Chlorphenylacetylens aus Dichlorstyrol entsteht als Nebenprod. *Phenylchlorvinyläthyläther*, $C_6H_5 \cdot CH : C(Cl)OC_2H_5$, der sich auch beim Erhitzen von Chlorphenylacetylen mit alkoh. KOH oder Na-Äthylat bildet. Angenehm riechendes Öl, Kp_{19}. 129—130°. Giebt, mit alkoh. KOH oder Na-Äthylat erhitzt, Phenylessigs., aber kein Phenylacetylen.

Die Verss. mit Chlor- und Bromphenylacetylen u. alkoh. KOH oder Na-Äthylat, die beweisen, dafs eine Anlagerung von A. an die Acetylenbindung stattfindet, ohne dafs das Halogenatom in Rk. tritt, sind eine wichtige Bestätigung der früheren Verss. des Vf.'s mit Chlor- und Bromcyan (Liebig's Ann. **287**. 314; C. **95**. II. 637).

Chlorphenylacetylen verhält sich gegen Natriumalonester anders als Brom- und Jodphenylacetylen; bei Einw. zweier Moleküle Malonester auf 1 Mol. Chlorphenylacetylen bei Ggw. von Na-Äthylat entsteht eine neutrale Verb., die beim Erhitzen

auf 230° unter vermindertem Drucke unter Alkoholverlust in einen phenolartigen Körper $C_{28}H_{22}O_7$, farblose Nadeln (aus h. Methyl- oder Äthylalkohol), F. 88—89°, übergeht, der durch Verseifung u. Abspaltung von CO_2 *2-Methylnaphtol-4* (I.), F. 92°, liefert; dem ursprünglichen Reaktionsprod. dürfte somit Formel II. zukommen:

I. 

II. 

G. Versuche in der Acetylenreihe. a. Verhalten von Perbromäthylen gegen Reagenzien. *Perbromäthylen* giebt beim Erhitzen mit Kupfer, Silber oder Zn-Staub in CO_2-Atmosphäre keine flüchtigen Verbb., sondern verkohlt zum Teil; mit Zn-Staub und A. dagegen bilden sich Acetylen und Bromacetyliden, aber kein Dibromacetyliden. Durch gelindes Erwärmen mit rauchender HNO_3 entsteht Tribromessigs., F. 131°.

b. Verhalten von Dibromäthylen, $Br_2C:CH_2$. *Dibromäthylen* geht beim Erhitzen mit alkoh. KOH nicht in Bromacetylen, sondern Bromacetyliden über. Verss., durch Halogenentziehung mittels molekularem Ag oder Cu zum Acetyliden zu gelangen, waren erfolglos.

c. Versuche mit Jodpropiolsäure. *Jodpropiolsäure.* Durch Erhitzen von Dijodakryls. mit 10%ig. NaOH auf 60° gewonnen, F. 142°, zerfällt, ebenso wie ihre Salze, leicht in Dijodacetyliden und Acetylen:

$$2JC:C\cdot COOM(M = H, Ag, K, Na, ba) = C_2J_2 + C_2M_2 + 2CO_2.$$

Das Ag-Salz zersetzt sich sogar spontan zu Dijodacetyliden, Acetylensilber und CO_2. Bei der Einw. von Br auf eine wss. Lsg. von Jodpropiols. entstehen unter CO_2-Entw. sowohl saure als neutrale Prodd., die im ersten Falle Jodpropiolsäuredibromid u. Tribromakryls., im anderen Falle höchstwahrscheinlich Tribromjodäthylen, $CBr_2:CJBr$, Dibromdijod- und Tetrabromäthylen sind. (LIEBIG's Ann. **308**. 264 bis 328. 13/10. [17/7.] Chicago. Kent. Chem. Lab. d. Univ.) HELLE.

Johannes Wislicenus, *Über die isomeren Formen des Dibenzoylmethans* (gemeinsam mit **Bruno Löwenheim**, **Paul Schmidt** u. **Harry Edward Wells**). Wird das Dibromid des Benzalacetophenons mit alkoh. KOH behandelt, so bildet sich, wie schon früher festgestellt wurde, nicht eine geometrisch isomere Verb. zum Benzalacetophenon, sondern das sogen. Dibenzoylmethan, $C_{15}H_{12}O_2$, und ein Isomeres desselben, das sich von ersterem namentlich dadurch unterscheidet, dafs es von Alkalien nicht aufgenommen und in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ erst nach einiger Zeit gefärbt wird. Beide Verbb. zeigen den gleichen F., sind indifferent gegen Acetanhydrid, liefern mit Br die gleichen Mono- und Dibromderivate, durch Oxydation mit HNO_3 und beim Erhitzen mit Alkalien die gleichen Spaltungsprodd. und werden durch NH_2OH u. Phenylhydrazin in die gleichen N-haltigen Derivate umgewandelt; durch Lösen in konz. H_2SO_4 und Fällen mit W. gelingt die Überführung des Isomeren in das sogen. Dibenzoylmethan.

Durch neuere Unterss. ist ermittelt worden, dafs das sog. Dibenzoylmethan eine hydratisch-ungesättigte Verb., ein Keto-Enol, α-Oxybenzalacetophenon $C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ ist, und dafs dem gesättigten Isomeren entweder die Formel eines Benzoylphenyläthylenoxyds, $C_6H_5\cdot CO\cdot \overset{O}{\widehat{CH\cdot CH}}\cdot C_6H_5$, oder die des Dibenzoylmethans, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ zukommt.

Benzalacetophenondibromid, $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_5$. Aus Benzalaceto-

phenon F. 58—59° und 1 Mol. Br. in Chlf.-Lsg.; schneeweiſse Kryställchen (aus sd. A.), F. 156,5—157,5°. Beim Behandeln einer warmen alkoh. Lsg. des Dibromids mit etwa 3 Mol. KOH in ca. 14%iger alkoh. Lsg. wird alles Br als KBr abgespalten; das von den Salzen befreite Reaktionsprod. läſst sich durch fraktionierte Krystallisation aus A., Methylalkohol oder PAe. (Kp. 60—70°) — das Keto-Enol ist schwerer l.; es ist absolut identisch mit dem von v. Baeyer und Perkin durch Zers. des Dibenzoylessigesters mit W. und von Claisen aus Äthylbenzoat und Acetophenon erhaltenen „Dibenzoylmethan", doch schm. es, entgegen den Angaben dieser Forscher, nicht bei 81°, sondern bei 77,5—78° — oder durch Behandeln mit verd. NaOH (das Keto-Enol löst sich und ist aus der Lsg. durch CO_2 fällbar) in die beiden gleich schm. (77—78°) Isomeren zerlegen. Nur mit geringen Mengen des alten Dibenzoylmethans verunreinigt, läſst sich das neue Isomere gewinnen, wenn das aus dem Benzalacetophenondibromid durch mehrstündiges Kochen mit der äquimolekularen Menge K-Acetat in alkoh. Lsg. entstehende *Monobrombenzalacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CBr:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, feine, gelbe Prismen (aus niedrig sd. PAe.), F. 43—44°, Kp_{12}. 232° bis 234°, kurze Zeit mit alkoh. NaOH-Lsg. erwärmt wird.

Das alte Dibenzoylmethan krystallisiert aus A., Methylalkohol, Ä. und PAe. in fast quadratischen Tafeln, selten in flachen Prismen, das neue Isomere dagegen stets in Prismen. Beide Verbb. unterscheiden sich dadurch, daſs erstere in Alkalien l., die andere dagegen unl. ist; beide werden durch Alkali in Benzoës. u. Acetophenon gespalten, wobei das neue Isomere vorher wohl teilweise in das Keto-Enol umgelagert wird. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. des alten Dibenzoylmethans sofort intensiv violettkirschbraunrot, und allmählich scheiden sich schwarze, Cl- und Fe-haltige krystallinische Krusten ab; das Isomere färbt sich mit $FeCl_3$ erst nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen. Eine alkoh. Lsg. von Cu-Acetat giebt mit dem neuen Isomeren keine Fällung, mit dem alten Dibenzoylmethan dagegen die Verb. $(C_{15}H_{11}O_2)_2Cu$, mkr. grünliche Nadeln (aus sd. Bzl.), unl. in W. und A., zersetzt sich oberhalb 250°, und zwar erfolgt die Fällung quantitativ, so daſs sich die Cu-Verb. zur Trennung der Isomeren vorzüglich eignet.

Beide Isomeren lassen sich weder durch Eg., noch durch Acetanhydrid bei 160° bis 180° esterifizieren; während das neue Isomere mit Phenylisocyanat nicht reagiert, liefert das alte Dibenzoylmethan damit ein *Urethan*, $C_{22}H_{17}NO_3$, mkr. haarfeine, lange, verfilzte Nadeln (aus sd. A.), F. 181°, swl. in allen organischen Lösungsmitteln (beim mehrstündigen Erhitzen auf 120—150° entsteht nebenbei Triphenylisocyanurat, F. 275°). Das sog. Dibenzoylmethan enthält also eine Hydroxylgruppe, ferner läſst sich eine CO-Gruppe u. eine Doppelbindung in ihm nachweisen, es ist daher *α-Oxybenzalacetophenon*.

Durch Kochen mit verd. HNO_3 werden beide Isomere entsprechend der Gleichung $C_{15}H_{12}O_2 + 4O = CO_2 + 2C_7H_6O_2$ zu CO_2 und Benzoës. oxydiert. Eine schwach alkal. (Na_2CO_3) 5%ige $KMnO_4$-(2 Mol.)Lsg. wirkt auf die in Benzol gel. Verbb. verschieden schnell ein, das *α*-Oxybenzalacetophenon wird sehr schnell angegriffen und liefert Benzoës. und Benzoylameisens., $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$. Die Oxydation des neuen Isomeren erfolgt dagegen auſserordentlich viel langsamer, liefert aber die gleichen Oxydationsprodukte.

Beide Isomere verflüchtigen sich schon in erheblicher Menge bei 120°, hauptsächlich jedoch erst bei 250° unter reichlicher Verkohlung und Zers.; im Vakuum gehen beide Verbb. je für sich so gut wie ganz unverändert bei 18 mm Druck bei 219° bis 221° über.

Die Umwandlung des neuen Isomeren in das *α*-Oxybenzalacetophenon gelingt am besten durch Lösen in k. konz. H_2SO_4 und Fällen mit W., oder durch Zugabe von HCl zur alkoh. Lsg. (auf abgespaltene HCl ist auch die Wirkung des $FeCl_3$ zurückzuführen), nicht jedoch durch Eg. Auch durch Alkalien läſst sich die Um-

wandlung unter teilweiser Aufspaltung in Acetophenon und Benzoës. bewirken. In alkoh. Lsg. hält sich das neue Isomere selbst im Lichte unverändert, ein Zusatz von NH_3 bewirkt aufserordentlich langsamen Übergang in Oxybenzalacetophenon.

Beim Kochen mit überschüssiger 50%ig. KOH werden beide Isomere in Acetophenon und Benzoës. ($C_{15}H_{12}O_2$ + KOH = $C_7H_5O_2K$ + C_8H_8O), beim Eintragen in geschmolzenes KOH bei 200° in Benzoës. und Methan ($C_{15}H_{12}O_2$ + 2KOH = $2C_7H_5O_2K$ + CH_4) zersetzt.

Monobromdibenzoylmethan (?), $C_{15}H_{11}BrO_2$. Entsteht aus beiden Isomeren und 1 Mol. Br in CS_2- oder Chlf.-Lsg. Glänzende Nadeln (aus h. A.), F. 92—93°, die in alkoh. Lsg. weder durch $FeCl_3$ gefärbt, noch durch Cu-Acetat gefällt werden. Die Einw. von 2 Mol. Br ergiebt in beiden Fällen *Dibromdibenzoylmethan* (?), $C_{15}H_{10}Br_2O_2$, flache Prismen (aus Ä.), F. 94—95°.

α-γ-Diphenylisoxazol (I.). Bildet sich beim Sieden alkoh. Lsgg. beider Isomeren mit mehr als einem Mol. Hydroxylaminchlorhydrat; lebhaft irisierende, rhombische Täfelchen (aus A.), flache, sechsseitige Prismen (aus CS_2), F. 140,5—141°, unl. in W., wl. in k. A. und Ä., leichter l. in sd. A., CS_2 und Chlf. Wird durch rauchende HCl bei 200° und selbst schmelzendes KOH nicht angegriffen; HJ bei 150° liefert Benzoës. — *α-Oxybenzalacetophenonoxim*, $C_{15}H_{13}NO_2$. Aus *α*-Oxybenzalacetophenon, resp. dem neuen Isomeren und viel überschüssigem (4 Mol.), freiem Hydroxylamin; kurze, glasglänzende Prismen (aus w. A. oder Ä.), F. 165°, wl. in k. A. Wird in alkoh. Lsg. durch HCl oder $FeCl_3$ in das Isoxazol umgewandelt; mit Phenylisocyanat entsteht das Additionsprodukt, $C_{22}H_{18}N_2O_3$, lange Nadeln (aus h. A.), F. 132°, das beim Kochen mit verd. HCl ebenfalls in das bei 141° schm. Isoxazol übergeht.

2,3,5-Triphenylpyrazol (II.). B. aus *α*-Oxybenzalacetophenon, resp. dem Isomeren und Phenylhydrazin in alkoh. oder Eg.-Lsg.; lockere Krusten farbloser Prismen F. 137°. — *3,5-Diphenylpyrazol* (III.). Entsteht sowohl aus Oxybenzalacetophenon, als auch dem Isomeren durch Hydrazinhydrat in alkoh.-wss. Lsg.; diamantglänzende Krystalle (aus sd. A.), F. 199—200°.

I. O———N / $C_6H_5 \cdot C : CH \cdot C \cdot C_6H_5$ II. $C_6H_5 \cdot N$———N / $C_6H_5 \cdot C : CH \cdot C \cdot C_6H_5$ III. NH———N / $C_6H_5 \cdot C : CH \cdot C \cdot C_6H_5$

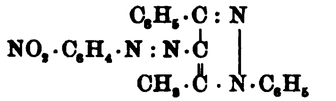
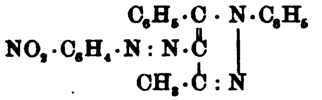
α-Oxybenzalacetophenonsemicarbazon, $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot C(C_6H_5) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Bildet sich aus beiden Isomeren und überschüssigem freiem oder salzsaurem Semicarbazid (in beiden Fällen entstehen nebenher kleine Mengen von 3,5-Diphenylpyrazol); dünne Täfelchen (aus sd. A. oder Ä.), F. 187° (Zers., Gasentw.), rasch erhitzt 205°; wird durch alkoh. HCl unter CO_2-Abspaltung in das Chlorhydrat des 3,5-Diphenylpyrazols übergeführt, das aus HCl-haltigem A. in langen, haarfeinen Nadeln, aus warmem, reinem A. in kurzen, stark glänzenden Prismen krystallisiert, F. 232—233°.

Aus vorstehendem ergiebt sich, dafs dem alten Dibenzoylmethan nicht die Diketonformel zukommen kann, es ist vielmehr als Keto-Enol aufzufassen. Dann könnte das neue Isomere Dibenzoylmethan sein; dieser Annahme steht jedoch die Unmöglichkeit entgegen, diese Verb. mit 2 Mol. NH_2OH, Phenylhydrazin u. Semicarbazid zu vereinigen. Ob daher dem neuen Isomeren, für das einstweilen die Diketonformel bevorzugt wird, diese Formel oder die äthylenoxydartige $C_6H_5 \cdot \overset{O}{\widehat{CH \cdot CH}} \cdot CO \cdot C_6H_5$ zukommt, soll durch weitere Unterss. entschieden werden. (Liebig's Ann. **308**. 219 bis 263. 13/10. [10/7.].)

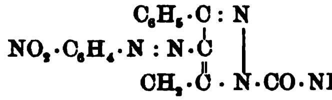
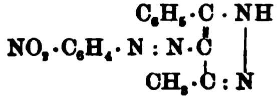
Helle.

Carl Bülow, *Über das [inakt. b. p-Nitranilinazo-]-benzoylaceton und seine Abkömmlinge.* Vereinigt man *p-Nitroisodiazobenzolnatrium* („*Nitrosaminrot*“ der Ba-

dischen Anilin- u. Sodafabrik) mit *Benzoylaceton*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, in alkoh.-alkal. Lsg., so entsteht, wie mit Acetessigester (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 197; C. **99**. I. 613), ein Azokörper. Beim Zusammenmischen der Komponenten färbt sich die Fl. sofort rotbraun, u. nach einiger Zeit beginnt das *[inakt. b. p-Nitranilinazo-]-benzoylaceton*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$, sich abzuscheiden; bräunlichgelbe, derbe, gezähnte Blätter aus A. oder Essigs.; F. 141—142°; l. in Aceton, Bzl., Toluol; unl. in Lg.; wird von NH_3 nicht gel., von verd. Alkalien jedoch beim Erwärmen mit violettroter Farbe aufgenommen; von Oxydationsmitteln wird die gelbe Lsg. in konz. Schwefels. nicht verändert. — Das K-Salz, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CK(N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$, scheidet sich aus 10%ig. KOH, am besten nach Zusatz von etwas A., in rotviolett schimmernden Blättchen aus, welche in sehr verd. Alkali unverändert l. sind, von viel W. oder von CO_2 jedoch zerlegt werden. — Versetzt man eine w. alkoh. Lsg. des p-Nitranilinazobenzoylacetons mit überschüssiger, wss., 33%ig. Methylaminlsg., so färbt sich die Fl. blaurot u. läßt nach einiger Zeit orange Nadeln ausfallen, die, aus A. umkrystallisiert, bei 155° schmelzen. Die Verb. ist *[inakt. b. p-Nitranilinazo-]-benzoylacetonmethylimid*, $C_6H_5 \cdot C(OH):C(N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot C(N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2):C(OH) \cdot CH_3$, während das Auftreten der erwähnten blauroten Färbung auf die Ggw. einer unbeständigen Verb. $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CH_3):C(N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot CH_3$, bezw. $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot C(N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2):C(NH \cdot CH_3) \cdot CH_3$, zurückzuführen ist. — Das analoge *[inakt. b. p-Nitranilinazo-]-benzoylacetonphenylimid*, $C_{22}H_{18}N_4O_3$, wurde durch Kochen von p-Nitranilinazobenzoylaceton mit Anilin in A. dargestellt; orangebraune Nadeln aus A.; F. 146°; wird durch SS. gespalten; giebt mit stark verd. KOH eine blaurote Lsg. — Übergießt man p-Nitranilinazobenzoylaceton bei 15° mit reiner Salpeters., so scheiden sich hellgelbe Nadeln einer salzartigen Verb. ab, während, wenn man die Temperatur 1/4 Stunde bei 27° erhält, B. von *[inakt. b. p-Nitranilinazo-]-p-nitrobenzoylaceton*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$, eintritt; gelbe, verfilzte Nadeln aus A.; F. 198—199°; ll. in Bzl., unl. in Lg.; verd. Alkalien l. mit intensiv rotoranger Farbe; Lsg. in konz. Schwefels. gelb. — Mit Phenylhydrazin in Eg. reagiert das p-Nitranilinazobenzoylaceton in der Art, daß gleichzeitig *1,3-Diphenyl-4-[inakt. b. p-Nitranilinazo-]-5-methylpyrazol* (I.) und *1,5-Diphenyl-3-methyl-4-[inakt. b. p-Nitranilinazo-]-pyrazol* (II.) entstehen, deren Trennung durch fraktioniertes Fällen

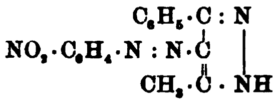
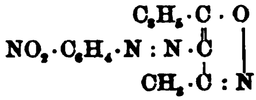
I.  II. 

der sd. Eg.-Lsg. mit W. gelang. In geringer Menge wurde ein bei 211—212° schm. Körper isoliert, während das Hauptprod. leichter l. und heller orangerot gefärbte Nadeln vom F. 166—167° bildeten. Eine Entscheidung, welcher der beiden Substanzen Formel I. oder II. zukommt, war nicht zu treffen; beide Pyrazolabkömmlinge sind indifferent gegen wss. Alkali und l. sich in k. konz. Schwefels. leicht mit orangegelber Farbe, während sie bei 250° von der Säure sulfuriert werden. — Aus p-Nitranilinazobenzoylaceton und Semicarbazid hätte man ein Amid vom Typus III.

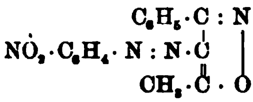
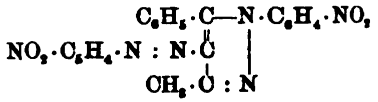
III.  IV. 

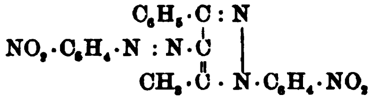
(bezw. ein Isomeres) erwarten sollen, doch tritt beim zweistündigen Kochen des Azokörpers mit Semicarbazidsulfat in A. Verseifung der $CO \cdot NH_2$-Gruppe u. Abspaltung von CO_2 ein, so daß man als Reaktionsprodukt *3(5)-Phenyl-5(3)-methyl-4-[inakt. b.*

p-Nitranilinazo-]-pyrazol (IV. oder V.) erhält; orangerote, glitzernde Kryställchen; F. 241°; unl. in verd. SS.; mit Orangefarbe in h. verd. Alkali lösl.; Lsg. in konz. Schwefels. orangegelb; ll. in Bzl.; unl. in Lg.; in kleinen Mengen unzers. destillierbar. — *3(5)-Phenyl-4-[inakt. b. p-Nitranilinazo-]-5(3)-methylisazoxolon* (VI. oder VII.) wurde durch 4—5-stündiges Kochen von p-Nitranilinazobenzoylaceton mit salz-

V.  VI. 

saurem Hydroxylamin in A. gewonnen; orange Nadeln; F. 192—193°; l. in A., Ä., leichter in sd. Eg.; sll. in aromatischen KW-stoffen; unl. in Lg.; Lsg. in konz. Schwefels. orangegelb. — *3(5)-p-Nitrophenyl-4-[inakt. b. p-Nitranilinazo-5(3)-methylisazolon*, $C_{16}H_{11}N_5O_5$, liefs sich analog aus p-Nitranilinazonitrobenzoylaceton erhalten; braune Nadeln; F. 172°. — Die Säurespaltung des [inakt. b. p-Nitranilinazo-]-benzoylacetons, ausgeführt durch 60—80-stündiges Kochen mit 15°/₀ig. Salzsäure, ergab *2-p-Nitrophenyl-3(5)-methyl-4-[inakt. b. p-Nitranilinazo-]-5(3)-phenylpyrazol* (VIII. oder IX.), wobei anzunehmen ist, dafs durch Abspaltung einer Acetyl- oder Benzoyl-

VII.  VIII. 

IX. 

gruppe zunächst ein Hydrazon entsteht, welches dann bei weiterer Zers. p-Nitrophenylhydrazin ergiebt, das schliefslich mit noch unverändertem p-Nitranilinazobenzoylaceton unter Austritt von 2 Mol. H_2O reagiert. Das Prod. krystallisiert aus viel A. in braunen, glänzenden Schüppchen vom F. 221—222°, welche in sd. Eg. u. aromatischen KW-stoffen zll. sind und von konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe aufgenommen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2637—49. 23/10. [2/10.] Chem. Lab. d. Univ. Tübingen.) Stelzner.

J. Walther, *Beitrag zur Wertbestimmung des Citronenöles.* Zur quantitativen Bestimmung der Aldehyde (Citral und Citronellal) des Citronenöles empfiehlt Vf. die Überführung der Aldehyde in die Oxime unter Anwendung bestimmter Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Zurücktitrieren des nicht verbrauchten Hydroxylamins. Vorverss. ergaben, dafs in einem indifferenten Medium (A., Terpentinöl etc.) beim Erhitzen von Hydroxylaminchlorhydrat mit $NaHCO_3$ ein Verlust von Hydroxylamin nicht stattfindet. Die Ausführung des Verfahrens geschieht in folgender Weise: Eine ca. 20°/₀ig. Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat in 80°/₀ig. A. wird unter Verwendung von Methylorange und dann Phenolphtaleïn titriert. Ein gleiches Quantum der Hydroxylaminlsg. wird mit einer bestimmten Menge (ca. 10 g) Citronenöl u. A. versetzt, mit 0,5—1,0 g $NaHCO_3$ $^3/_4$ Stde. lang gekocht, nach dem Erkalten durch W. auf 250 ccm aufgefüllt und 25 ccm der Lsg. titriert. Zu diesem Zwecke wird ein Tropfen Methylorangelsg. und HCl bis zur Rosafärbung zugesetzt und dann mit $^1/_{10}$ n. NaOH die Rosafärbung zurücktitriert, Phenolphtaleïn zugefügt und bis zur Rosafärbung des Phenolphtaleïns titriert. Die nach dem Phenolphtaleïnzusatz verbrauchten Mengen Kubikzentimeter der NaOH-Lsg. werden mit 10 multipliziert und subtrahiert von den Kubikzentimetern Lauge, welche der in Arbeit genommenen Menge Hydroxylaminlsg. entsprechen. Durch Multiplikation der Differenz mit 0,0152,

bezw. 0,0154 berechnet man die Mengen *Citral*, $C_{10}H_{16}O$, bezw. *Citronellal*, $C_{10}H_{18}O$. Der Prozentgehalt läfst sich nach der Formel:

$$C = \frac{1 \cdot 52 \times a}{g} \text{ oder } C' = \frac{1 \cdot 54 \times a}{g}$$

berechnen, in welchem C der Prozentgehalt an Citral, C' der Prozentgehalt an Citronellal, a die Menge der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n. NaOH und g das Gewicht des in Arbeit genommenen Öles ist.

Nach Beschreibung einiger Verss. mit einer Mischung mit 5% Citral mit 95% Citronenöl, bei welchen Werte von 5,06—4,82% erhalten wurden, teilt Vf. einige nach dem Verf. ausgeführte Analysen von Citronenöl mit. Der nach diesen Analysen sich ergebende Gehalt von 5% Citral im Citronenöl steht im Widerspruch mit den Angaben von Schimmel & Co., nach denen der Citralgehalt des Citronenöles 7—8% betragen soll. Obige Verss. müssen daher mit zweifellos echten Ölen wiederholt werden.

Zur Erlangung richtiger Resultate mufs bei obigem Verf. die Menge des Dicarbonats möglichst eingeschränkt werden und ein mehr als minimaler Überschufs von HCl bei der Neutralisation und Rücktitration des Hydroxylamins vermieden werden. Vf. nimmt an, und einige Verss. sprechen für die Richtigkeit dieser Annahme, dafs bei Salzsäureüberschufs durch Verseifen der Oxime citronellalsaures, bezw. geraniumsaures Ammonium entstehen, welche bei der Titration dann störend wirken.

Die angeführten Verss. wurden noch durch eine zweite Methode kontrolliert. Das Oximierungsprod. wurde auf ein bestimmtes Volum gebracht, Öl abgehoben u. die wss. Lsg. filtriert. 25 ccm des Filtrates wurden mit 1,0 g $NaHCO_3$ versetzt, mit $^1/_{10}$ n. Jodlsg. versetzt und der Überschufs an Jod mit Hyposulfitlsg. zurücktitriert. 1 ccm der Jodlsg. entspricht dann $^1/_2$ Mol. Hydroxylamin. — Vorstehende Methode wurde auch, wie Vf. an anderen Orten (Pharm. Z. f. Rufsland **1899**. Nr. 27 u. 28) berichtete, zur *Bestimmung des Carvongehaltes von Kümmel- und Krauseminzöl* angewandt. (Pharm. Centr.-H. **40**. 621—25. 12/10. Petersburg. Lab. der Russ. Pharm. Handelsgesellschaft.) Hesse.

Oswald Schreiner und **Edward Kremers**, *Nitrosoderivate von Caryophyllen und Cadinen und deren Beitrag zur Charakterisierung und Klassifizierung der Sesquiterpene.* Während die Charakterisierung der Terpene so weit vorgeschritten ist, dafs die Bestimmung und Klassifizierung derselben keine Schwierigkeiten mehr bietet, fehlt für eine grofse Anzahl der Sesquiterpene die Identifizierung durch charakteristische, krystallinische Verbb. In der Einleitung beschreibt Vf. die verschiedenen dahin zielenden Verss. und teilt dann seine eigenen Verss. über *Caryophyllen* mit. Das Caryophyllen wurde durch Behandlung von Nelkenöl mit 7%ig. NaOH-Lsg. u. Ausschütteln der alkal. Lsg. mit Ä. gewonnen. Dieses Verf. wurde nochmals auf die gewonnenen Ätherextrakte angewandt u. durch Erhitzen mit Alkali auch das vorhandene Aceteugenol entfernt. Das durch mehrfaches Fraktionieren möglichst gereinigte Caryophyllen hat Kp_{20}. 136—137°, D^{20}. 0,9034, n_D = 1,500 24, $[\alpha]_D$ = —8,89° bei 20°. — Werden 25 ccm Caryophyllen in 25 ccm leicht sd. PAe. gelöst, mit 25 ccm einer gesättigten Natriumnitritlsg. vermischt und 25 ccm Eg. allmählich zugesetzt, so scheidet sich beim Abkühlen aus der dunkelblauen Lsg. das *Caryophyllennitrosit*, $C_{15}H_{24}N_2O_3$, blaue Nadeln, F. 106—108° (nach dem Umkrystallisieren aus h. A., F. 113°), $[\alpha]_D$ = +102,95°, aus. — *Caryophyllennitrolbenzylamin*, F. 167°.

Eingehend berichten Vff. über die Einw. des Sonnenlichtes auf Caryophyllennitrosit. Wird eine Lsg. desselben in Bzl. dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, so entwickelt sich bald N, und aus der Lsg. scheiden sich weifse Krystalle aus, das

β-Caryophyllennitrosit, F. 146—148°, unl. in A. u. Bzl. Unterss. über die Einw. verschiedenfarbigen Lichtes ergaben das Resultat, dafs besonders die gelben u. orangen Lichtstrahlen die Zers. hervorrufen. Grünes und rotes Licht ist ebenfalls wirksam, blaues dagegen nicht. Das gelbe Licht hat eine stärkere Einw., als das weifse Licht. Auch künstliche Lichtquellen bewirken die Zers. des Caryophyllennitrosits. — Wird Caryophyllennitrosit in alkoholischer Lösung dem Lichte ausgesetzt, so entsteht *α-Caryphyllennitrosit*, $C_{15}H_{24}N_2O_3$, F. 113—114°, schwach rechtsdrehend oder inaktiv, ll. in A. und Bzl. Bei dieser Rk. entstehen wahrscheinlich auch Stickoxyde. — In den Mutterlaugen der Darst. des Caryphyllennitrosits sind reichliche Mengen von *β*-Caryophyllennitrosit enthalten. (Forts. folgt.) (Pharm. Arch. **2**. 273—92. 24/10. [August.].) HESSE.

August Klages und **A. Kraith**, *Untersuchungen in der Carvonreihe.* Die Glieder der Carvonreihe lassen sich durch Abbau in 2-Chlorcymol überführen, ein Beweis, dafs die CO-Gruppe die Stellung 2 zur Methylgruppe einnimmt.

I. Abbau des Carvomenthols. Giebt man 20 g Tetrahydrocarveol allmählich zu 30 g PCl_5, welche mit PAe. überschichtet sind, so entsteht *2-Chlorhexahydrocymol* (I.), Kp_{20}. 85°, D^{18}. 0,935, n_D = 1,46179, spaltet leicht HCl ab unter B. von Carvomenthen, ist daher zum Abbau nicht geeignet. — *Carvomenthon* giebt dagegen bei Einw. ein zum Abbau geeignetes *2-Chlor-Δ^1-terpen (2-Chlortetrahydrocymol)*, Kp_{30}. 112°, Kp. 210—211°, D^{18}. 1,001, n_D = 1,52301. Das Cl-Atom läfst sich beim Behandeln mit Eg. oder Ag-Acetat nicht ersetzen. Bei Einw. von 90%iger H_2SO_4 auf 2-Chlortetrahydrocymol wird Carvomenthon zurückgebildet. Bei Einw. von 1 Mol. Br auf 2-Chlortetrahydrocymol (in PAe. gel.) entsteht das *Monobrom-2-chlortetrahydrocymol*, $C_{10}H_{16}BrCl$, D^{18}. 1,423. Die *Berechnung des Bromgehaltes von* solchen *Bromchlorverbindungen*, welche durch Addition von Br an eine Chlorverb. von bekanntem Mol.-Gew. erhalten wurden, läfst sich nach der Formel:

$$\alpha = \frac{H \times M - 143{,}5 \times \beta \times S}{188 \times S - 80 \times H}$$

ausführen. In dieser Formel bedeutet *α* die Anzahl der addierten (mit geringer Änderung auch substituierten) Bromatome, *H* die Menge des gefundenen Gesamthalogensilbers, *β* die Anzahl der in den ursprünglichen Verbb. enthaltenen Cl-Atome, *M* das Mol.-Gew. dieser Chlorverb., *S* die angewandte Menge Substanz.

Durch Abspaltung von HBr aus dem Monobrom-2-chlortetrahydrocymol mittels Chinolin wird das *2-Chlordihydrocymol (2-Chlorterpadiën)*, $C_{10}H_{15}Cl$, Kp. 210—212°, D^{18}. 1,01, n_D = 1,51202, erhalten. — Dieses giebt beim Bromieren *Monobrom-2-chlordihydrocymol*, $C_{10}H_{14}BrCl$, braunes Öl, D^{18}. 1,543, welches beim Kochen mit

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CHCl \\ CH_2\cdot CH(C_3H_7)\cdot CH_2 \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} CH:C(CH_3)\cdot CCl \\ CH:C(C_3H_7)\cdot CH \end{array}$$

Chinolin *2-Chlorcymol* (II.), farbloses Öl, Kp. 215—216°, D. 1,01, n_D = 1,50782, liefert. Das 2-Chlorcymol wurde durch Überführen in die Sulfos., deren Chlorid u. Amid charakterisiert. Der F. der *2-Chlorcymolsulfosäure* ist 125°, nicht 135°, wie früher (JÜNGER und KLAGES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 315; C. **96**. I. 649) angegeben worden ist. — Der vorstehende Abbau wurde mit 20 g Tetrahydrocarvon durchgeführt, u. wurden nach sämtlichen Operationen 7 g 2-Chlorcymol erhalten.

II. Abbau des Carvons und Eucarvons. Die Überführung von Carvon in 2-Chlorcymol und 2-Bromcymol ist so glatt, dafs die Methode zur Darst. dieser Halogencymole zu empfehlen ist. Durch Einw. von 29 g PCl_5 auf 20 g Carvon wird ein *Carvondichlorid*, $C_{10}H_{14}Cl_2$, schweres Öl, D^{18}. 1,188, gewonnen, welchem wahrscheinlich Formel III. zukommt, da er beim Behandeln mit H_2SO_4 nicht Carvon

zurückbildet. — Das Carvondichlorid giebt bei der Dest. mit Chinolin oder beim Erhitzen mit W. u. H_2SO_4 auf 140° (Rohr) 2-Chlorcymol, welches Kp. 215—217°, D^{20}. 1,01 zeigte und wie oben charakterisiert wurde. — *2-Bromcymol*, $C_{10}H_{13}Br$, entsteht in gleicher Weise bei Einw. von PBr_5 auf Carvon etc. — *2-Bromcymolsulfosäureamid*, $C_{10}H_{12}Br \cdot SO_2 \cdot NH_2$, F. 188—189°. — Jodphosphor giebt mit Carvon ein Öl, welches, mit Chinolin destilliert, ein jodfreies Prod. liefert. — Das *Eucarvon* giebt, wenn es in gleicher Weise wie Carvon behandelt wird, in guter Ausbeute ebenfalls 2-Chlorcymol, ein Beweis, wie leicht der Trimethylenring aufgespalten werden kann.

III. Abbau von Carvenon und Dihydrocarvon. Läfst man 28 g PCl_5 auf 15 g *Carvenon* einwirken, so erhält man *2-Chlor-$\Delta^{1,3}$-terpadiën* (IV.), Kp_{16}. 105°, Kp. 207—208°, D^{20}. 1,023, n_D = 1,51620, welches bei Einw. von H_2SO_4 Carvenon

III. $CH_2 : C(CH_3)$——$C \cdot Cl$ / $CH_2 \cdot CH[C \cdot Cl(CH_3)_2]$—$CH$ IV. $CH \cdot C(CH_3) : C \cdot Cl$ / $CH_2 \cdot C(C_3H_7) : CH$

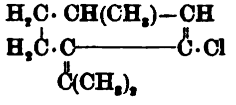
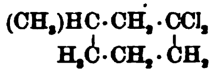
zurückbildet. — Läfst man 1 Mol. Br auf 1 Mol. Chlorterpadiën einwirken, so wird *Monobrom-2-chlorterpadiën*, $C_{10}H_{14}ClBr$, gewonnen, welches, mit Chinolin destilliert, *2-Chlorcymol* liefert. — *Dihydrocarvon* geht ebenso leicht, wie Carvenon, in 2-Chlorcymol über. Die Wanderung der beim Dihydrocarvon in der Seitenkette befindlichen doppelten Bindung in den Kern scheint in der Weise zu erfolgen, dafs als Zwischenprod. ein Derivat des Carvons mit einem Trimethylenring entsteht. Das aus Carvenon gewonnene Chlorid zeigt fast dieselben Eigenschaften wie das *Chlorid des Dihydrocarvons*, $C_{10}H_{15}Cl$, Kp_{16}. 105—106°, Kp. 207—208°, D^{18}. 1,025, n_D = 1,51622, so dafs man beide Verbb. für identisch halten kann.

IV. Dihydroeucarvon gab bisher nicht 2-Chlorcymol. Die Resultate der Unters. waren folgende: Das durch Reduktion von Eucarvon mit A. und Na dargestellte *Dihydroeucarveol*, $C_{10}H_{18}O$, hatte Kp_{16}. 114°, Kp. 210—211° (korr.: 216°), D^{20}. 0,929, n_D = 1,47586. — *Dihydroeucarveolacetat*, Kp. 223—225° (korr.), D^{20}. 0,951, n_D = 1,46315, blieb beim Kochen mit Chinolin unverändert. Ebenso verhielt sich *Dihydrocarveolacetat*, Kp. 231—232°, D^{18}. 0,947. — Bei Einw. von PCl_5 auf Dihydroeucarveol wird das *Dihydroeucarveolchlorid*, $C_{10}H_{17}Cl$, Kp^{20}. 85°, D^{18}. 0,935, n_D = 1,46179, gewonnen, welches zum Abbau ungeeignet ist, da es in Euterpen (Baeyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2076; C. **98**. II. 925) übergeht. — *Dihydroeucarvon*, $C_{10}H_{16}O$, Kp_{16}. 86—87°, Kp. 202—203° (korr.), D^{20}. 0,927, n_D = 1,46978, liefert, mit PCl_5 behandelt, ein *Chlorid*, $C_{10}H_{15}Cl$, Kp_{18}. 92—93°, D^{18}. 1,02, n_D = 1,51250, welches wahrscheinlich den Cykloheptanring noch enthält, da es nicht in Chlorcymol übergeführt werden konnte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2550—63. 23/10. [24/7.*] Heidelberg. Univ.-Lab.)

August Klages, *Über das Pulegon und das Methylhexanon.* Läfst man auf Pulegon (in Eg. gel.) Br einwirken, so wird dasselbe addiert. Zwischen 30 u. 100° entwickelt sich HBr, und es entstehen Methylhexanon, m-Kresol und unverändertes Pulegon. — Mit PCl_5 liefert Pulegon das *$\Delta^{3(4,8)}$-3-Chlorterpadiën* (V.), farbloses Öl, Kp_{25}. 101°, D^{19}. 0,983, n_D = 1,49928. Das Chlorid verbraucht 4 Atome Brom unter B. eines Tetrabromids, $C_{10}H_{11}Br_4Cl$, welches, mit Chinolin gekocht, ein bei 212—216° sd. Öl liefert. Dieses ist aber kein Chlorcymol. — Beim Kochen des Chlorids mit Ameisens. entsteht Methylhexanon und unverändertes Chlorid.

Methylhexanon. Dieses Keton läfst sich unter Abänderung der Wallach'schen Vorschrift (Liebig's Ann. **289**. 345; C. **96**. I. 492) in der Weise bequem gewinnen, dafs man Pulegon mit Ameisens. 10 Stdn. kocht, dann Aceton, Ameisens. und Methylhexanon abdestilliert u. den Rückstand mehrfach mit der abdestillierten Ameisens. wieder behandelt. Das Methylhexanon läfst sich in m-Kresol u. m-Chlor-

toluol umwandeln, ein Beweis für die Richtigkeit der von WALLACH (l. c.) angenommenen Konstitutionsformel. Zum Abbau werden 15 g Methylhexanon mit 12 g Br versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt giebt beim Kochen mit Chinolin *m-Kresol*, Kp. 195—200°, welches durch Überführen in Tribrom-

V.  VI. 

kresol und *Nitroso-m-kresol*, weiße Nadeln, F. 165°, identifiziert wird. — Läßt man PCl_5 auf Methylhexanon einwirken, so entsteht unter Kühlung *Hexahydrodichlortoluol* (VI.), ohne Kühlung *Tetrahydromonochlortoluol*, $C_7H_{11}Cl$, Kp_{20}. 76—79°, Kp. 160—170° (Zers.), D^{18}. 1,021, n_D = 1,48891. — Das beim Bromieren von Tetrahydromonochlortoluol erhaltene Bromid liefert beim Kochen mit Chinolin *m-Chlortoluol*, welches durch Überführen in das Sulfosäurechlorid, F. 52°, identifiziert wurde. (Ber. Dtsch chem. Ges. **32**. 2564—69. 23/10. [24/7.*] Heidelberg. Univ.-Lab.) HESSE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle.* 47. Abhandlung. *Über Ringsprengung und Ringschließung bei Terpenderivaten.* Die früheren Unterss. über das Verhalten cyklischer Oxime (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1893**. 747; **1894**. 59; LIEBIG's Ann. **259**. 328; **269**. 329; **277**. 154; **278** 304; **279**. 369; **286**. 94; **300**. 290; C. **91**. I. 77; **92**. II. 174; **93**. II. 1060; **94**. I. 1031; II. 472; **95**. II. 114; **98**. II. 205) sind fortgesetzt worden u. hat sich ergeben, daß Oxime cyklischer Ketone in Nitrile ungesättigter Fettss. verwandelt werden können. Bei diesen Rkk. entstehen als Nebenprodukte (manchmal als Hauptprodukte) cyklische Basen. Als Zwischenprodd. wurden Isooxime beobachtet, welche cyklische Verbb. mit schwach basischem Charakter sind und mit den Pyridonen, bezw. Hydropyridonen vergleichbar sind. — Aliphatische Ketone konnten in heterocyklische Basen verwandelt werden.

I. Umwandlung von Cyklomethylhexanonoxim in isomere Verbindungen [gemeinsam mit **Th. Böker** (Inaug.-Diss. Göttingen **1898**)]. Bei Einw. von PCl_5 auf eine Lsg. von Methylhexanonoxim in Chlf. entsteht neben einem Nitril das Isooxim. Letzteres wird besser durch Erwärmen einer Lsg. von 10 g Methylhexanonoxim in 10 ccm Eg. mit 20 ccm konz. H_2SO_4 dargestellt. Das *Methylhexanonisoxim*, $C_7H_{13}NO$, hat Kp_{14}. 154—155°, Kp. 278—279°, läßt sich durch fraktionierte Krystallisation aus Ä. oder Essigäther in zwei Anteile spalten: Das α-Isoxim, flache Krystalle, hat F. 104—105°, $[\alpha]_D$ = —3,244°, das β-Isoxim hat F. 65—66° und ist schwächer linksdrehend, als die α-Verb. Beide Isooxime sind ll. in W. und beständig gegen verdünnte SS. HCl giebt weiße Chlorhydrate. Die zum Zwecke der Erforschung der Konstitution dieser Isooxime gemachten Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

II. Umsetzung von Methylhexanonoxim mit P_2O_5. Bei dieser Rk. entstehen ungesättigte KW-stoffe, Toluol, Dihydrotoluol und das Heptylensäurenitril, $C_6H_{11}CN$, welches beim Verseifen *Heptylensäure*, $C_7H_{12}O_2$, Kp_{12}. 120—121°, Kp. 219 bis 222°, giebt. — Ag-Salz, $C_7H_{11}O_2Ag$, ziemlich lichtbeständig. — Ca-Salz, $(C_7H_{11}O_2)_2 \cdot Ca + 1^1/_2 H_2O$, schwerer l. in h. W., als in k. W. — *Heptylensäureamid*, $C_7H_{11}O \cdot NH_2$, glänzende Blättchen, F. 68—70°. — Die Heptylens. giebt nach FITTIG's Vorschrift (LIEBIG's Ann. **255**. 93; C. **90**. I. 421) mit HBr behandelt oder beim Erwärmen mit 5 Teilen verd. H_2SO_4 ein *Lakton*, $C_7H_{12}O_2$, Kp. (Vakuum) 116—120°. — Die Heptylens. hat also eine Äthylenbindung in β-γ-Stellung. Bei der Oxydation mit HNO_3 giebt die Heptylens. Oxals. u. Butters. Wahrscheinlich ist die S. mit β-γ-Isoheptylens. (FITTIG, l. c.) identisch.

Neben den neutralen Verbb. wurden bei Einw. von P_2O_5 auf Methylhexanonoxim basische Produkte (mituntersucht von **W. Rath**) gewonnen. Es liefs sich durch Darst. des Pikrats eine *Base*, C_7H_9N, daraus isolieren, welche grofse Ähnlichkeit mit α-α'-Dimethylpyridin zeigte. Die Base C_7H_9N hatte Kp. 148—156°, das Pikrat zeigte den F. 163°, das Pt-Salz den F. 197—198° u. das Au-Salz den F. 127 bis 128°. Die B. dieser Base erfolgt nach der Gleichung:

$$C_7H_{13}NOH = H_2O + H_2 + C_7H_9N.$$

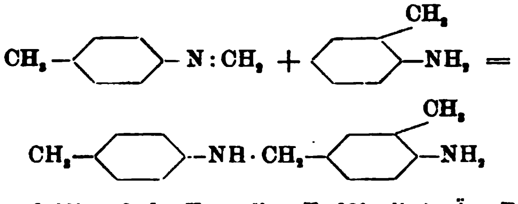
III. Überführung von Cyklomethylpentanon in eine Hexylensäure und in Pikolin. (Mitbearbeitet von **W. Rath.**) Das Oxim des Methylpentanons (aus Adipins. dargestellt) giebt bei Einw. von P_2O_5 das *Hexylensäurenitril*, $C_5H_9 \cdot CN$, welches beim Verseifen *Hexylensäure*, $C_6H_{10}O_2$, Kp_8. 100—103°, liefert. Die Hexylens. enthält eine Doppelbindung in β-γ-Stellung, denn sie giebt beim Erwärmen mit 50%ig. H_2SO_4 ein Lakton. — Aufser Hexylensäurenitril entsteht bei der Reaktion *β-Methylpyridin*, Kp. 144—147°. — Pikrat, F. 149—150°. — Pt-Salz, F. 193°. — Au-Salz, $C_6H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, F. 181—183°. Als Nebenprod. bildet sich noch eine zweite Base, vielleicht γ-Pikolin oder Dihydro-β-pikolin. Die Rk. ist eine ziemlich glatte. Dieselbe erfolgt in der Weise, dafs das Oxim zunächst eine Beckmann'sche Umlagerung erleidet, und das Umlagerungsprod. in die Base übergeht. Diese Rk. ist von grofsem Interesse, weil es sich um den Übergang einer pentacyklischen Verbindung in einen stickstoffhaltigen Sechsring handelt. Das primäre Umlagerungsprod. des Methylpentanonoxims soll noch näher untersucht werden.

IV. Isomerisierung und Aufspaltung von Suberonoxim. Das *Suberonoxim* lagert sich beim Erhitzen mit Eg. und H_2SO_4 in eine basische *Verbindung*, $C_7H_{13}N_2O$, F. >25°, Kp_8. 156°, um. — Chlorhydrat, $C_7H_{13}NO \cdot HCl$, weifse Krystalle, sll. in W. — Beim Erwärmen mit P_2O_5 giebt Suberonoxim *Heptylensäurenitril* und eine pyridinartig riechende Base.

V. Überführung von Methylheptylenketon (Thujaketon), $C_9H_{16}O$, in eine Pyridinbase. Das Thujaketon (Liebig's Ann. **275**. 166; C. **93**. II. 444), welchem nach den Darlegungen von Tiemann u. Semmler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 440; C. **97**. I. 706) die Formel $\underset{\Large CH_2}{(CH_3)_2 \cdot CH \cdot \overset{}{C} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3}$ (mit $=CH_2$ am C) zukommt, giebt ein flüssiges *Thujaketonoxim*, Kp_{15}. 118—120°, welches beim Reduzieren eine *Base*, $C_9H_{17}NH_2$, Kp_{26}. 78—79°, bildet. — Das *Carbamid*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_9H_{17}$, hat F. 104—105°. — Beim Erhitzen von Thujaketonoxim mit P_2O_5 (mitbearbeitet von **Eugen von Biron**) entsteht neben flüchtigen Prodd. eine Base von pyridinartigem Geruch. Diese *Base*, $C_9H_{15}N$, hat Kp. 180—183°, D^{25}. 0,892. — Pikrat, $C_9H_{15}N \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, zers. >170°. — Pt-Salz, $(C_9H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, F. 179° (zers.).

VI. Cyklische Basen aus Methylheptenon. Das *Methylheptenonoxim*, C_8H_{14} : NOH, Fl., Kp_{15}. 115° (vgl. Umbgrove, Inaug.-Diss. Göttingen **1895**), giebt beim Reduzieren eine Base $C_8H_{15}NH_2$, unangenehm riechende Fl., Kp. 166—167°, D. 0,7975, n_D = 1,446 07. — Pikrat, F. 112°, sll. — Oxalat, F. 203°. — Carbamid, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_8H_{15}$, F. 118°. — Dichlorhydrat, F. 150°. — Normales Chlorhydrat, $C_8H_{15} \cdot NH_2 \cdot HCl$, ist zerfliefslich. — Pt-Doppelsalz, F. 165°. — Setzt man 1 Mol. Br zu der wss. Lsg. des normalen Chlorhydrats, so wird Br addiert, beim Eindampfen der Lösung entweicht Halogenwasserstoff, und bei Zusatz von NaOH zu dem Verdampfungsrückstand erhält man die neue *Base* $C_8H_{15}N$, Kp. 145—147°, D. 0,838, n_D = 1,441 04. — Die aus Methylheptenonoxim durch Reduktion gewonnene Base hat die Formel $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$; deren Bromid, $(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, spaltet in der Weise HBr ab, dafs eine Base von den Formeln:

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Homologen des p-Amidobenzylanilins.* Die unsymmetrischen Homologen des p-Amidobenzylanilins werden dargestellt, indem man unter Benutzung des Verfahrens des Patentes 87934 die Anhydroformaldehydverb. des p-Toluidins auf ein anderes aromatisches Amin mit freier p-Stelle bei Ggw. von salzsaurem Amin in der Kälte einwirken läfst. — Aus o-Toluidin entsteht so gemäfs der Gleichung:



das *Amidotoluyl-p-toluidin*; derbe Krystalle, F. 93°, ll. in Ä., Bzl. u. h. A., l. in verdd. SS. mit gelber Farbe. — Aus Anilin erhält man das *Amidobenzyl-p-toluidin*, gelbes, dickflüssiges, mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl, ll. in A., Ä. u. Bzl; beim Erhitzen mit Schwefel auf höhere Temperatur entsteht *Dehydrothio-p-toluidin* (F. 191°):

$$CH_3\cdot C_6H_4NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4NH_2 + 3S = CH_3\cdot C_6H_3{<}^{N}_{S}{>}C\cdot C_6H_4NH_2 + 2H_2S.$$

(Patentbl. **20**. 626. DRP. 104230. 13/3. 98. — Zus.-Pat. zu 87934. 6/9. 95.; vergl. C. **96**. II. 952 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. Ref. 746.)

G. F. Henning, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Nitrokörpers aus Hexamethylentetramin.* Hexamethylentetramin läfst sich nach den gewöhnlichen Nitrierungsmethoden nicht nitrieren, die Base zerfällt dabei in Ammoniak u. Formaldehyd. Man kann jedoch auf einem Umwege zu einem Nitrokörper, $C_3H_6N_6O_6$, gelangen, wenn man das trockene, salpetersaure Hexamethylentetramin in auf — 5° abgekühlte, abgerauchte Salpeters. vom D. 1,52 einträgt. Der Nitrokörper soll als Ausgangsmaterial für medizinische Präparate dienen. Aus Aceton krystallisiert er in grofsen Krystallen, F. 200° unter Zersetzung; unl. in W., wl. in kochendem A., ll. in Aceton u. Eg. (die Lsg. in Aceton reagiert sauer); unl. in verd. SS. u. verd. Alkalien. Explodiert beim raschen Erhitzen unter Knall, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; gegen Stofs u. Schlag ist er unempfindlich. Geruch u. geschmacklos. Spaltet unter dem Einflufs von Reduktions- u. Oxydationsmitteln leicht Formaldehyd ab. (Patentbl. **20**. 626. DRP. 104280. 15/7. 98.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung eines für die Oxydation zu o-Nitrobenzaldehyd genügend reinen o-Nitrobenzylalkohols aus gechlortem o-Nitrotoluol.* An Stelle des im Patent 48722 (vergl. C. **89**. II. 1008 u. Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. Ref. 788) verwendeten reinen o-Nitrobenzylchlorids wird direkt das durch Chlorierung von o-Nitrotoluol erhaltene Prod. verwendet, um einen für die Oxydation zu o-Nitrobenzaldehyd genügend reinen o-Nitrobenzylalkohol, bezw. dessen Ester zu erhalten. Das ölartige Chlorierungsprod. wird hierzu entweder in o-Nitrobenzylester oder durch dieses Zwischenprod. hindurch in einer Operation in o-Nitrobenzylalkohol übergeführt. Der Ester oder der durch Verseifung oder der direkt erzeugte o-Nitrobenzylalkohol wird nun von dem unveränderten o-Nitrotoluol u. Nebenprodd. durch Krystallisation oder Dest. getrennt. Der Vers. hat nämlich das überraschende Resultat ergeben, dafs es möglich ist, aus dem Chlorierungsgemisch in technisch leicht durchführbarer Weise o-Nitrobenzylester, bezw. o-Nitrobenzylalkohol in solcher Reinheit herzustellen u. abzuscheiden, dafs man diese Prodd. ohne weiteres an Stelle der nach Patent 48722 entstehenden in den Betrieb einführen u. mit gleich gutem Erfolge auf o-Nitrobenzaldehyd weiter verarbeiten kann. (Ptbl. **20**. 675. DRP. 104360. 19/9. 97.)

Chemische Fabrik von Heyden, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Radebeul bei Dresden. *Verfahren zur Herstellung von Oxyphenylguanidinen.* Bei dem vorliegenden Verf. handelt es sich um die Darst. einer Reihe anästhesierend wirkender Oxyphenylguanidine (Trianisyl-, Triphenetyl-, Trihomophenetyl-, Tri-[propyl-, -amyl-, -äthylen-] -oxyphenyl-, Triphenol-, Diphenetylmonophenol-, Diphenetylmono-

aufser dem Benzhydrylamin noch das *Tolhydrylamin* (Kp. 317—318°, F. 93°; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2798) und aus Anisol das *Methoxybenzhydrylamin* (farbloses Öl; das Chlorhydrat feine Nädelchen, F. 200°). (Patentbl. **20**. 552. DRP. 103858. 20/3. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Nitrobenzylanilinsulfosäuren und ihren Homologen.* Man gewinnt bisher die Nitrobenzylanilinsulfoss. durch Einw. von Nitrobenzylchloriden — bezw. der Gemenge von Nitrobenzylchlorid und Nitrotoluol, welche bei der partiellen Chlorierung der Nitrotoluole entstehen, — auf die Sulfoss. des Anilins und deren Homologe. Dieses Verf. liefert vorzügliche Ausbeuten an tadellosem Material, hat aber den Übelstand, dafs es mit einem ziemlich kostspieligen Material (Anilinsulfosäuren) arbeitet. Nach vorliegender Erfindung werden die Sulfoss. des o- und p-Nitrobenzylanilins u. der Homologen durch Behandlung des o- u. p-Nitrobenzylanilins oder dessen Homologen in der Wärme mit konzentrierter Schwefels. oder zweckmäfsiger mit rauchender Schwefels. dargestellt. Die erhaltenen Sulfoss. weichen wenig voneinander ab in ihren Eigenschaften; sie sind gelbliche, krystallinische Pulver, wl. in W., ll. in Alkalien mit gelber Farbe. Bei der Oxydation liefern sie Nitrobenzaldehyde. Ausgeführt wurde das Verf. mit den Nitrobenzylblasen: o- und p-Nitrobenzylanilin, o- und p-Nitrobenzyl-o-toluidin, o- und p-Nitrobenzyl-p-toluidin, o- und p-Nitrobenzylxylidin. (Patentbl. **20**. 552. DRP. 103859. 3/4. 98.)

Carl Goldschmidt, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Methenyldi-o-anisidin.* Nach dem Hauptpatent erhält man aus p-Phenetidin und p-Anisidin beim Erhitzen mit Orthoameisensäureester Methenyldi-p-phenetidin, bezw. -anisidin. An die Stelle der Paraverbb. können auch die Orthoverbb. treten; man mufs hierbei etwas länger erhitzen.

Das *Methenyldi-o-anisidin* wird gemäfs der Gleichung:

$$2\mathrm{C_6H_4}<\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{OCH_3}}{\mathrm{NH_2}} + \mathrm{CH(OC_2H_5)_3} = \mathrm{C_6H_4}<\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{OCH_3}\qquad\mathrm{CH_3O}}{\mathrm{N=CH-NH}}>\mathrm{C_6H_4} + 3\mathrm{C_2H_6O}$$

dargestellt; weifse Krystalle aus A., F. 106°, wl. in W., ll. in den organ. Solvenzien, Sulfat ist sll. in W. Die Base und ihre Salze sollen als lokale Anästhetica Verwendung finden. (Patentbl. **20**. 553. DRP. 103982. 3/4. 98. — Zus.-Patent zu 79103. 9/7. 97.; vergl. C. **98**. II. 523.)

Chr. Rudolph, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung von Chlor-α-naphtalinmonosulfosäure und Chlor-β_1-β_4-naphtalindisulfosäure.* Das Verfahren des Pat. 101349 zur Chlorierung von Naphtalinsulfoss. wird zur Dast. von Chlor-α-naphtalinmonosulfosäure u. Chlor-β_1-β_4-naphtalindisulfosäure derart angewendet, dafs man Chlor oder Chlor entwickelnde Mischungen auf α-Naphtalinsulfosäure, bezw. β_1-β_4-Naphtalindisulfosäure einwirken läfst. Die Chlornaphtalinsulfoss. sollen als Ausgangsmaterialien für die Gewinnung von Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren etc. technische Verwendung finden. — Das Na-Salz der *α_1-Chlornaphtalin-α_8-sulfosäure* giebt ein in silberglänzenden Kryställchen vom F. 226—227° krystallisierendes Sulfamid. Das Na- und Ca-Salz der *α_1-Chlornaphtalin-β_2-β_3-disulfosäure* sind in W. ll. und krystallisieren in farblosen feinen Nädelchen. (Patentbl. **20**. 571. DRP. 103983. 6/9. 98. — Zus.-Pat. zu 101349. 2/4. 98.; vergl. C. **99**. I. 960.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin. *Verfahren zur Gewinnung von α_1-α_4-Chlornitronaphtalin-α_2-sulfosäure neben α_1-α_8-Chlornitronaphtalin.* Bei der Einwirkung sulfierender Agenzien auf ein Gemisch von α_1-α_8- und α_1-α_4-Chlornitronaphtalin wird ausschliefslich das letztere in eine Monosulfosäure übergeführt, während das α_1-α_8-Chlornitronaphtalin unverändert bleibt und so in reiner Form erhalten werden kann. Das aus dem Sulfierungsgemisch durch Eingiefsen in Eiswasser abgeschiedene α_1-α_8-Chlornitronaphtalin wird durch Filtration von den Mutterlaugen getrennt. Aus letzteren gewinnt man in üblicher Weise die Salze der α_1-α_4-Chlornitronaphtalin-α_2-sulfosäure. — Das K-Salz der *α_1-α_4-Chlornitronaphtalin-α_2-sulfosäure* bildet aus W. (darin ll. in der Wärme) warzenförmig gruppierte weifse Nadeln, das Ba-Salz sternförmig gruppierte Nadeln, das Zn-Salz (leichter l. als das K-Salz) büschelförmig gestellte Nadeln. (Patentbl. **20**. 589. DRP. 103980. 3/11. 97.)

Erhitzen von Phtalimid mit Formaldehyd mit oder ohne Druck entsteht das Kondensationsprod. *Oxymethylphtalimid* der Formel:

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>NCH_2OH.$$

Diese neue Substanz soll als Wundantiseptikum Anwendung finden.

Weiſse Blättchen, F. 141—142°; unl. in k. W., zll. in w. A. u. Toluol; spaltet beim Erwärmen mit oder ohne W., auch mit verd. Alkalilsg. Formaldehyd ab, beständig gegen verd. SS. *Acetylderivat*, F. 118°. (Patentbl. **20**. 694. DRP. 104624. 7/12. 98.)

Verfahren u. Apparate. **Heinrich Neumann**, Wloclawek, Russisch-Polen, *Skaleneinrichtung an Polarisationsinstrumenten*. (Patentbl. **20**. 740. DRP. 104477. 21/8. 98.)

The Baker & Adamson Chemical Co., Easton, Penns., V. St. A., *Apparat zur Absorption gasförmiger Körper durch flüssige*. Eine vollkommene Sättigung von Fll. mit Gasen soll in der Weise erzielt werden, daſs in einem zu diesem Zwecke besonders eingerichteten App. die Fl. in einer Reihe übereinander angeordneter, beiderends offener Rohren hin und her strömt, während das zu absorbierende Gas dieser Fl. nach dem Gegenstromprinzip entgegengeführt wird. Die diesem Zwecke dienenden Rohre, welche mit dem einen Ende in eine gemeinsame Gasverteilungskammer, mit dem anderen in eine Gasabzugskammer auslaufen, sind abwechselnd an den Enden mit Vorrichtungen zum Auffangen der aus dem oberen Rohre ablaufenden Fl. versehen, während an den entsprechenden Ablaufenden Dämme in Form von Querwänden vorgesehen sind, um die Flüssigkeitsbewegung zu verzögern. (Patentbl. **20**. 730. DRP. 104544. 30/3. 98.)

Eduard Theisen, Baden-Baden, *Verfahren und Apparat, Flüssigkeiten u. Gase oder Dämpfe in Wechselwirkung treten zu lassen*. Nach Pat. 78749 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 248) werden Gase durch Zentrifugalkraft auf die an den Wandungen eines geeigneten Apparates sich entlang bewegende Flüssigkeitsschicht geführt. Durch folgendes Verf. soll ein stufenweises Anreichern oder Verdampfen der am einen Ende in einen App. eintretenden Fl., und ebenso eine stufenweise Reinigung, bezw. Wärmeabgabe der an demselben oder am anderen Ende des App. eintretenden Gase bewirkt werden. Gleichzeitig tritt hierbei eine Verlangsamung in der Flüssigkeitsbewegung ein, wodurch eine noch energischere Einw. der Gase auf die Fl. bewirkt wird. Zu diesem Zwecke ist die Einrichtung getroffen, daſs die Fl. in getrennten Abteilungen stufenweise bearbeitet wird, wobei gewöhnlich die Fl. an dem Ende des App. eintritt, an welchem das Gas austritt u. umgekehrt, so daſs immer die schwächsten Gase mit frischer Fl., die stärksten Gase dagegen mit der bereits bearbeiteten Fl. zusammentreten. Der App. besteht im wesentlichen aus einem stehenden oder horizontal liegenden Cylinder mit einer in seinem Inneren angeordneten Flügeltrommel. An den inneren Wandungen des Cylinders befinden sich vorspringende Rippen, so daſs Ringkanäle gebildet werden, in welchen die Fl. durch den zentrifugierten Gasstrom in Rotation versetzt und so lange aufgehalten wird, bis von oben nachflieſsende Fl. den Übertritt in die nächstfolgende Kammer bewirkt. In den einzelnen Ringkanälen können Heiz-, bezw. Kühlrohre angeordnet sein, oder die Vorsprünge können auch so ausgebildet sein, daſs durch sie selbst Kanäle für Heiz-, bezw. Kühlfl. gebildet werden. (Patentbl. **20**. 772. DRP. 104567. 24/10. 97.)

Trockenvorrichtungen. **Leopold May**, Ung. Ostra, Mähren, *Trockenvorrichtung*. (Patentbl. **20**. 788. DRP. 103642. 13/8. 97.)

Friedrich Pich, Berlin, *Trockenkammer mit Luftabführung am Boden, insbesondere zur Trocknung von Guſsformen*. (Patentbl. **20**. 749. DRP. 103851. 2/4. 98.)

Martin Ziegler, Berlin, *Schachtförmige Trockenvorrichtung für pulverförmiges und stückiges Trockengut*. (Patentbl. **20**. 749. DRP. 104097. 19/6. 98.)

Schluſs der Redaktion: den 6. Nov. 1899.

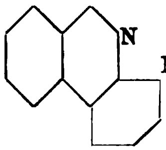
Chemisches Central-Blatt.

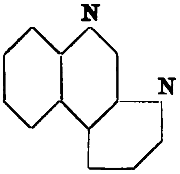
1899 Band II. Nr. 22. 29. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. A. Caspari, *Über elektrolytische Gasentwickelung.* Über den wesentlichen Inhalt dieser Arbeit hat Coehn (Z. f. Elektrochemie **6**. 37; C. **99**. II. 355) referiert. Die anodische Abscheidung von Brom und Jod verläuft nahezu reversibel mit Überdrucken von 0,01 bis 0,02 Volt. Die Konzentration der Ionen ist von ziemlich geringem Einflufs auf die zur Entladung im Vergleich zur Ladung nötige Überspannung. Diese ist für H-Ionen in alkal. Lsg. nicht wesentlich gröfser als in saurer Lsg. und für Silberionen in Kaliumsilbercyanidlsgg. nur wenig gröfser als in Silbernitratlsg. (Z. physik. Ch. **30**. 89—97. 13/10. Göttingen. Lab. von Nernst.) Bodländer.

W. Marckwald, *Über Phototropie.* Als Phototropie bezeichnet der Vf. die Lichtwirkungen, die im Dunkeln schneller oder langsamer verschwinden. Ein sehr auffälliger Vorgang dieser Art zeigt sich an Krystallen des *Chlorids von Chinochinolin* der Formel I. oder II. Das Chlorid krystallisiert mit 3 Mol. W. Das im Dampfbade

I. 

II. 

entwässerte Salz ist gelb; es wird im Licht intensiv grün, und die Färbung geht im Dunkeln zurück. Die Grünfärbung ist um so intensiver, je heller das Licht ist. Violettes Licht ist wirksamer als rotes, Röntgenstrahlen sind wirkungslos. Phosphoreszenz tritt beim Rückgang der Färbung nicht auf. Dafs diese Erscheinung nicht auf einer Umlagerung innerhalb des Moleküls beruhen kann, folgert der Vf. daraus, dafs weder die Base selbst, noch andere Salze eine ähnliche Erscheinung zeigen.

Einen anderen Fall von Phototropie hat Zincke zuerst beobachtet; er ist vom Vf. genauer untersucht worden, *β-Tetrachlorketonaphtalin*, F. 115,5°, färbt sich im Licht rotviolett. Die Färbung verschwindet im Dunkeln, u. zwar bei 80° momentan, bei gewöhnlicher Temperatur in einem Tage. Die Färbung tritt aber nur in einer Krystallaxe auf, während in der Richtung der beiden übrigen der Krystall farblos erscheint. Die Erscheinung ist auch an die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Krystallform gebunden. Eine allotrope Form, die beim Erstarren der Schmelze auftritt und wahrscheinlich in der Nähe des F. stabil ist, zeigt die Erscheinung nicht. Es geht hieraus hervor, dafs die Lichtwirkung auch in diesem Falle ein rein physikalisches Phänomen ist. (Z. physik. Ch. **30**. 140—45. 13/10. Berlin. II. Chem. Inst.) Bodländer.

F. Garelli u. F. Calzolari, *Über das kryoskopische Verhalten von Substanzen, die eine ähnliche Konstitution wie das Lösungsmittel besitzen.* (Gaz. chim. ital. **29**. II. 258—84. — C. **99**. II. 330.) Roth.

A. Aignan und **E. Dugas**, *Über die Bestimmung des Löslichkeitskoeffizienten von Flüssigkeiten.* Die Löslichkeitskoeffizienten α und β von zwei Fl. A und B, welche nicht in allen Verhältnissen mischbar sind, kann man bestimmen, indem man in zwei graduierten Röhren die Volume V_a, V_b und V'_a und V'_b dieser beiden Fll. schüttelt und nach dem Absetzen die Volume V_1 und V_2 und V'_1 und V'_2 der beiden Fll. in jedem Rohre ermittelt. Die Werte α und β werden alsdann durch die Formeln:

$$\alpha = \frac{V_1 V'_a - V_a V'_1}{V_1 V'_b - V_b V'_1} \text{ und } \beta = \frac{V_2 V'_b - V_b V'_2}{V_2 V'_a - V_a V'_2}$$

berechnet, unter der Annahme, daſs

$$V_a + V_b = V_1 + V_2 \quad \text{und} \quad V'_a + V'_b = V'_1 + V'_2$$

ist, wenn man bei konstanten Temperaturen arbeitet, und wenn die beiden Fll. nicht aufeinander einwirken. Dieses ist der erste Fall, welcher zu betrachten ist.

Verbinden sich die beiden Fll., so tritt nach dem Schütteln Kontraktion des Volums ein. Dieses ist der zweite Fall. Zur Bestimmung des Löslichkeitskoeffizienten müssen dann in den obigen Formeln V_1, V_2, V'_1 u. V'_2 durch V_1 $(1 + \varepsilon_1)$, V'_1 $(1 + \varepsilon_1)$, V_2 $(1 + \varepsilon_2)$ und V'_2 $(1 + \varepsilon_2)$ ersetzt werden. In diesem-Falle ist dann:

$$\varepsilon_1 = \frac{\Delta w V'_2 - \Delta w' V_2}{V_1 V'_2 - V_2 V'_1} \text{ und } \varepsilon_2 = \frac{\Delta w V'_1 - \Delta w' V_1}{V_2 V'_1 - V_1 V'_2},$$

und $\Delta w = (V_a + V_b) - (V_1 + V_2)$ u. $\Delta w' = (V'_a + V'_b) - (V'_1 + V'_2)$. In diesem Falle sind α und β nur die anscheinenden Löslichkeitskoeffizienten, da α z. B. das Volum der Fl. A bedeutet, welche durch Sättigung und Verb. die Einheit des Volums der Fl. B sättigt.

Es können aber auſser den beiden obigen Fällen noch Nebenrkk. eintreten, durch welche die Zus. wenigstens einer der beiden Fll. geändert wird. In diesem Falle können die Löslichkeitskoeffizienten nicht bestimmt werden. Dieses ist der dritte Fall.

In folgender Weise kann man bestimmen, welcher von diesen drei Fällen vorliegt, wenn man zwei Fll. A und B schüttelt: Die beiden zu untersuchenden Fll. werden in verschiedenen Mengenverhältnissen in drei oder vier graduierte Röhren gefüllt u. die Volumina der Fll. vor u. nach dem Schütteln abgelesen. Um α u. β zu berechnen, kombiniert man nach obigen Formeln die auf zwei beliebigen Röhren abgelesenen Volumina. Wenn die von den verschiedenen Röhren 1 und 2, 2 u. 3, 1 und 3 etc. etc. angegebenen Resultate gestatten, für α u. β Werte zu berechnen, welche von einer Gruppe von Röhren zur anderen nicht wechseln, dann liegt der erste oder der zweite Fall vor, je nachdem bei konstanter Temperatur die Mischung mit oder ohne Kontraktion erfolgte. Sind dagegen die so berechneten Werte für α und β verschieden, so liegt der dritte Fall vor: Es tritt bei der Mischung eine Nebenrk. ein, welche den eigentlichen Lösungsvorgang verdeckt.

Als Beispiel für den ersten Fall berichten Vff. über die beim Schütteln von *Anilin* mit W. beobachteten Daten. Für α wurden bei 11° die Werte 0,036 (Rohr 1 + 4), 0,037 (1 + 3), 0,033 (2 + 4) und 0,034 (2 + 3) beobachtet, im Mittel also: α = 0,035. Für β wurden bei 11° die Werte 0,042 (Rohr 1 + 4), 0,044 (1 + 3), 0,041 (2 + 4) u. 0,043 (2 + 3) abgelesen, also im Mittel für β der Wert 0,042. Erhitzt man die Röhren allmählich, so findet man, daſs bei Temperaturerhöhung die beiden Löslichkeitskoeffizienten wachsen.

Als Beispiel für den dritten Fall teilen Vff. die beim Schütteln von *Amylalkohol* mit W. beobachteten Erscheinungen mit. Hierbei findet starke Kontraktion statt. Man berechnet für α, den Löslichkeitskoeffizienten von W. in Amylalkohol, die Werte

0,019, 0,024, 0,023 u. —0,006, für β, den Löslichkeitskoeffizienten von Amylalkohol in W., die Werte 0,084, 0,146, 0,118 und 0,082, ein Beweis, daſs eine kompliziertere Rk. als die einfache Lsg. der Fll. stattfindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 129. 643—45. [23/10.*].) Hesse.

Max Reinganum, *Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung.* Die von van der Waals aufgestellte Zustandsgleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b)$$

führt zu dem Gesetz der korrespondierenden Zustände, welches sich bei den meisten Stoffen bewährt hat. Bei Wasser, Alkoholen und Essigsäure gilt das Gesetz nicht, woraus zu schlieſsen ist, daſs diese Stoffe polymerisiert sind, während die Stoffe, für die das Gesetz gilt, auch im flüssigen Zustande monomolekular sind. Andere Folgerungen aus der Zustandsgleichung, namentlich in bezug auf Ausdehnungs- und Verdampfungswärme finden in den Beobachtungen nur angenäherte Bestätigung. Jede bessere Zustandsgleichung muſs gleichfalls das Gesetz der übereinstimmenden Zustände als Folgerung ergeben, aber daneben noch die übrigen Eigenschaften der Erfahrung entsprechend darstellen. Diesen Bedingungen entspricht für Gase von niedrigster kritischer Temperatur die vom Vf. aufgestellte Zustandsgleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\frac{(v-b)^4}{v^3} = RT,$$

welche nicht mehr Konstanten enthält, als die Gleichung von van der Waals. Bei der Aufstellung der allgemeinen Zustandsgleichung wurden verschiedene Konsequenzen der gastheoretischen Vorstellungen berücksichtigt, die bisher unbemerkt geblieben waren. Es hat die allgemein gültige Gleichung dieselbe Form; indessen sind bei ihr die Konstanten a und b Funktionen des Molekulargewichtes, des Molekularvolums und des von den Molekülen selbst eingenommenen Raumes β. Gewisse Glieder der ausführlichen Gleichung haben als Ganzes theoretische Bedeutung, während die Funktionen, aus denen sie sich zusammensetzen, empirisch bestimmt worden sind, wobei das von Young am Isopentan gefundene Beobachtungsmaterial der Rechnung zu Grunde gelegt wurde. Die Prüfung der Gleichung erfolgte nach der graphischen Methode von Raveau durch die Koinzidenz der theoretischen logarithmischen Isothermennetze mit den empirischen, durch den Vergleich des theoretischen Verlaufes des Dampfdruckes und der Ausdehnung von Fl. und Dampf mit den empirischen Daten und durch die Berechnung von Verdampfungswärmen bei verschiedenen Temperaturen aus der Gleichung. Das kritische Volum ist nach der Theorie für alle Stoffe dasselbe Vielfache des eigentlichen Volums β der Moleküle, und zwar nach Beobachtungen an Isopentan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol u. Chlorbenzol etwa das 6,9-fache. Beim Kp. ist der Gesamtraum etwa das 2,64-fache des von den Molekülen eingenommenen Raumes. In Übereinstimmung mit der Erfahrung folgt aus der Gleichung des Vf.'s, daſs das Verhältnis der kritischen Dichten der normalen — nicht polymerisierten — Körper zu den für ein ideales Gas theoretischen Dichten im kritischen Zustand 3,8 beträgt. Auch in bezug auf den Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung stehen Folgerungen aus der Zustandsgleichung des Vf.'s in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung. (Inauguraldissertation Göttingen. Referent Nernst.) Bodländer.

W. Sander, *Über die Beziehungen der allgemeinen Eigenschaften der Elemente zu deren Atomgewichten.* Es werden Kurven wiedergegeben, aus denen der Vf. folgert, daſs die D., die linearen Ausdehnungskoeffizienten, die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, die Leitfähigkeiten für Elektrizität und die Spannungen der

Metalle gegen Normallsgg. ihrer Salze periodische Funktionen des Atomgewichtes sind. (Elektrochem. Ztschr. **6.** 133—34. Mittweida. 1/10.) BODLÄNDER.

G. Bruni u. F. Gorni, *Über Erscheinungen des physikalischen Gleichgewichtes in Gemischen isomorpher Substanzen.* Die Vff. wollten prüfen, ob die Erscheinung, dafs auf Zusatz eines höher schm. Stoffes *A* zu der Schmelze eines Stoffes *B* eine Erhöhung des F. eintritt für isomorphe Mischungen charakteristisch sei, oder ob auch auf Zusatz einer höher schm. sicher isomorphen Substanz eine Erniedrigung des F. eintreten kann. Vollständig isomorph sind nach Messungen von DES CLOISEAUX und BOERIS p-Dichlorbenzol, F. 52,7°, p-Dibrombenzol u. p-Chlorbrombenzol, F. 67,0°. p-Chlorbrombenzol verursacht in Schmelzen des niedriger schm. p-Dichlorbenzol eine mit der Konzentration zunehmende kleine Erniedrigung des F., die sehr viel kleiner ist, als diejenige, die beim Fehlen der Mischbarkeit im festen Zustande theoretisch zu erwarten wäre. Auch die durch p-Dichlorbenzol in p-Chlorbrombenzol verursachte Erniedrigung des F. ist kleiner als die theoretische, aber nur etwa um das 3—4-fache, während im umgekehrten Fall die beobachtete Erniedrigung nur etwa $^1/_{22}$ bis $^1/_{15}$ der theoretischen ist. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Mischungen aus p-Dibrombenzol und p-Dichlorbenzol. p-Dibrombenzol dagegen erhöht den F. des p-Chlorbrombenzols, während in der umgekehrten Mischung die niedriger schm. Komponente nur etwa $^1/_2$ der theoretischen Erniedrigung hervorruft. Auch in den isomorphen Mischungen von Dibenzil, Stilben und Azobenzol ruft ein Zusatz der höher schm. Substanz eine Erniedrigung des F. hervor. Andererseits zeigen Mischungen aus Zimmts. und Phenylpropions. eine Gestalt der Schmelzpunktskurve, die sonst nur bei isomorphen Mischungen vorkommt, während doch die beiden reinen Stoffe ganz verschiedene Krystallformen besitzen. Es besteht also in bezug auf die Schmelzpunktskurve kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied zwischen den eigentlichen isomorphen Mischungen und den festen Lsgg. nicht isomorpher Stoffe. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **8.** II. 181—90. 1/10.) BODLÄNDER.

J. W. Brühl, *Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange.* Mit ausführlicherer Begründung werden die Anschauungen dargelegt, über die nach anderer Quelle (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 2326; C. **99.** II. 745) berichtet worden ist. (Z. physik. Ch. **30.** 1—63. Heidelberg. 13/10.) BODLÄNDER.

Rudolf Freiherr von Hirsch, *Dichtebestimmungen von gesättigten Dämpfen und Flüssigkeiten.* Es wurden nach einer von S. YOUNG angegebenen Methode bei Temperaturen über dem Kp. die spezifischen Volume von gesättigtem Dampf u. Fl. bestimmt an Toluol, o-Xylol, p-Xylol, m-Xylol, Propions., normale Butters. und Isobutters. Die Beobachtungstemperaturen waren 190°, 212°, 237°, 257°. In allen Fällen ergab sich eine Bestätigung des Gesetzes des geraden Durchmessers; die Mittelwerte aus den D. der Fl. und des gesättigten Dampfes entsprechen der Gleichung:

$$^1/_2\,(d + D) = a - bt.$$

Aus den spezifischen Volumen von Fl. und Dampf lassen sich die Konstanten der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung *a* und *b* berechnen; die berechneten Werte sind aber nicht konstant, woraus im Einklang mit früheren Beobachtungen hervorgeht, dafs die VAN DER WAALS'sche Zustandsgleichung nur angenäherte Geltung besitzt. Es wird bestritten, dafs die Dichten des gesättigten Dampfes und der Fl. bei der kritischen Temperatur gleich werden; als kritische Gröfsen müssen neben Druck und Temperatur die beiden kritischen Dichten von Fl. und Dampf angesehen werden. (WIEDEMANN's Ann. **69.** 456—78.) BODLÄNDER.

K. Stoeckl und **L. Vanino,** *Über die Natur der sogenannten kolloidalen Metalllösungen.* Es wurden die Fll. untersucht, welche Gold, das durch Reduktionsmittel,

namentlich Phosphor, Formalin und Resorcin aus den Verbb. abgeschieden war, im scheinbar gelösten Zustande enthalten. Die Vff. fassen diese Fll. nicht für Lsgg. von kolloidalem Golde auf, sondern für Suspensionen von kleinsten Goldflittern. Dies wird zunächst daraus gefolgert, daſs beim Gefrieren oder Kochen solcher Fll. sich das Gold abscheidet. Ferner bewirken die Fll. elliptische Polarisation des Lichtes. Ihre Farben lassen sich am besten deuten durch die Annahme, daſs ein Teil des Lichtes durch die Goldteilchen reflektiert wird. Sind diese schon zu gröſseren Aggregaten zusammengeballt, so wird, ähnlich wie von metallischem Gold, vorzugsweise das Rot und Gelb reflektiert, so daſs die Lsg. im durchfallenden Lichte blau erscheint. Sind diese Aggregate noch kleiner, so wird auch Rot durchgelassen. Dem entspricht es, daſs die Fll., welche im durchfallenden Lichte blau sind, beim Stehen mehr Gold absetzen, als die roten Fll. Daſs beim Durchgang des Stromes die Goldteilchen zur Anode wandern, ist ebenfalls als Beweis dafür anzusehen, daſs die Fll. das Gold in Form einer Suspension enthalten. (Z. physik. Ch. **30**. 98—112. 13/10. München.) BODLÄNDER.

Max Bodenstein, *Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. VI. Methoden zur Erzielung konstanter Temperaturen von 100—700°. VII. Zusammenfassung und Schluſs.* (Forts. von Z. physik. Ch. **30**. 665; C. **99**. II. 743.) Zur Messung der bei den Verss. herrschenden Temperaturen wurde bis 520° ein Quecksilberthermometer unter CO_2-Druck benützt, bei höheren Temperaturen ein Luftthermometer mit Eisengefäſs oder, da in dieses Leuchtgas diffundierte, mit Porzellangefäſs. Zur Herstellung der konstanten Temperaturen wurden nur zum Teil siedende Fll. verwendet, namentlich Schwefelphosphor, Quecksilber, Diphenylamin und Schwefel bei verschiedenen Drucken (Kp_{700}. 444,53°, Kp_{560}. 427°, Kp_{448}. 410°, Kp_{338}. 393°, Kp_{240}. 374°). Meist wurden Flüssigkeitsthermostaten benützt, deren Herstellung und Regulierung genau beschrieben wird. Es dienten zur Erhaltung von Temperaturen von 100 bis 700° der Reihe nach als Fll.: Paraffin bis 300°, eine Zinnbleilegierung zwischen 270 u. 340°, und geschmolzenes Blei in einer Leuchtgasatmosphäre bis 700°. Im Zinnbleibad diente zur Regulierung der Temperatur die Ausdehnung des Quecksilbers, im Bleibad eine Hebelvorrichtung, die durch die verschiedene Wärmeausdehnung von Eisen und Porzellan in Thätigkeit gesetzt wurde und auf Quecksilber drückte, dessen Stellung die Gaszufuhr regulierte.

Es werden vom Vf. die in den Einzeluntersuchungen erhaltenen Ergebnisse zusammengefaſst. Es ist erwiesen, daſs die sogenannten falschen Gleichgewichte in den vom Vf. untersuchten Fällen nicht existieren, und daſs eine Rk. auſser beim wirklichen Gleichgewicht nur beim absoluten Nullpunkt zur Ruhe kommt. Unaufgeklärt bleiben nur noch die Beobachtungen bei Phosphor und Phosphorwasserstoff. Vielleicht verhindert eine bald leichter, bald schwerer sich bildende Hülle eines Oxyds die Verdampfung des Phosphors und damit dessen hauptsächlich in der Gasphase erfolgende Oxydation. (Z. physik. Ch. **30**. 113—39. 13/10. Heidelberg. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

Berthelot, *Über die Gleichzeitigkeit der Oxydations- u. Hydratationserscheinungen bei organischen Verbindungen unter den vereinigten Einflüssen von freiem Sauerstoff und Licht.* Vf. berichtet über ausgedehnte Verss. über die Einw. von Sauerstoff und Licht auf *Äthyläther*, um die gleichzeitige Oxydation und Hydratation desselben zu studieren. Die Verss. zerfielen in drei Reihen. Die erste Reihe erstreckte sich auf die Einw. von W. und Luft auf Ä., von W., Luft und H_2O_2 auf Ä. während einer Dauer von 5 Mon. gleichzeitig im Dunkeln u. im direkten Sonnenlicht. Die zweite

Versuchsreihe betraf den Vergleich der Einw. von Sonnenlicht und Dunkel auf Ä., W. und H_2O_2 während eines Zeitraumes von 7 Wochen. Die dritte Versuchsreihe bezog sich auf die langsame, im Verlauf von 17 Jahren erfolgte Veränderung des reinen Ä. unter dem Einfluſs von Luft und zerstreutem Tageslicht. Ausführlich berichtet Vf. über diese einzelnen Unterss. und teilt die dabei beobachtete B. von A., Essigs., Essigäther etc. mit. Da die Unterss. zum Auszug sich nicht eignen, muſs wegen der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 627—36. [23/10.*].) Hesse.

J. U. Nef, *Dissociationsvorgänge bei den Alkyläthern der Salpetersäure, der Schwefelsäure und der Halogenwasserstoffsäuren.* Die Verss. dieser Arbeit sind Vorverss. zu einer Unters. über Dissociationsvorgänge in der Zuckergruppe. Die monatomigen AA., z. B. Äthylalkohol, können auf zwei Weisen unter Wasserverlust dissociieren: 1. in Äthyliden, $CH_3 \cdot CH:$, u. 2. in Äthylen, $CH_2:CH_2$. Das Analoge gilt für Alkylhaloide, -sulfate und -nitrate, und die vorliegende Unters. zeigt, daſs man bei richtig gewählten Bedingungen eine Zers. beliebig nach 1. oder 2. oder gleichzeitig nach 1. und 2. veranlassen kann.

A. Verhalten der Alkylhaloide gegen alkoh. Kali, bezw. Natriumäthylat. Die Alkylhaloide geben mit alkoh. Kali Äthylen oder dessen Homologen und oft gleichzeitig Äther:

$$C_nH_{2n+1}X \longrightarrow C_nH_{2n} \quad \text{und} \quad C_nH_{2n+1}OC_2H_5.$$

Die Natur und Menge der aus verschiedenen Alkylhaloiden entstehenden Prodd. wird systematisch u. nach Möglichkeit quantitativ untersucht. Hieraus folgt 1. der Beweis, daſs in den meisten Fällen Alkyliden- und Alkylendissociation gleichzeitig eintritt, und 2. daſs dann die Ätherbildung ausschlieſslich auf eine Anlagerung von A. an intermediär gebildetes Alkyliden zurückzuführen ist. Die Natur der Radikale hat einen merkwürdigen Einfluſs auf den relativen Grad der eintretenden Dissociationen. Bei sonst gleicher Konstitution liefern die Chloride im Vergleich zu den Bromiden mehr Alkyliden- als Alkylendissociation, die Jodide mehr Olefine als die Bromide. Für die relativen Mengen der Prodd. ist es gleichgültig, ob alkoh. Kali oder Natriumäthylat angewandt wird.

B. Über die Einw. von Alkylhaloiden auf verschiedene Silbersalze bei Ggw. von A. Die Verss. des ersten Teils zeigen, daſs bei der dort untersuchten Rk. in einigen Fällen nur Olefine, nicht aber gleichzeitig Äther gebildet werden. Durch Anlagerung von A. an die Olefine kann letztere B. nicht erklärt werden. Die verschiedenen Möglichkeiten werden besprochen u. schlieſslich bewiesen, daſs die Ätherbildung nur durch Alkylidendissociation u. Anlagerung von A. an das Alkyliden zustandekommen kann. Bei der Einw. der verschiedenen Alkylhaloide auf Silbersalze von SS. findet nämlich in vielen Fällen die Ätherbildung als Hauptvorgang statt, und Ester entstehen zuweilen überhaupt nicht.

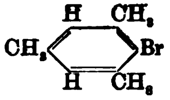
C. Über das Verhalten der Alkylhaloide gegen Amine, Natriummalonsäureäther und analoge Körper. Auch hier muſs für die Umsetzungen Alkylidendissociation und darauf folgende Anlagerung angenommen werden, denn wenn z. B. bei der Einw. von NH_3 etc. auf Propyl- und Isopropyljodid Olefindissociation stattfände, so müſste bei der Anlagerung in beiden Fällen das gleiche Anlagerungsprod. aus dem intermediär gebildeten Propylen entstehen. Daſs das Olefin zu einer Anlagerung nicht befähigt ist, zeigt sich z. B. bei der Einw. von tertiärem Butyljodid auf Natriummalonester; hier entsteht Isobutylen, aber keine Spur von Butylmalonester.

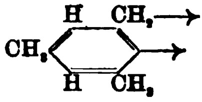
D. Über das Verhalten von Alkylhaloiden, welche nicht unter Abspaltung von HX in Methylen- oder Äthylenderivate übergehen können.

Hier, z. B. bei den Jodphenylacetylenen, sowie den Cyanhaloiden, können sogen. doppelte Umsetzungen überhaupt nicht stattfinden. Interessant sind die Halogensubstitutionsprodd. des Triphenylmethans. Dieselben sind sehr reaktionsfähig, und es zeigt sich, dafs diese Körper sehr leicht Halogenwasserstoff abspalten. Das Zwischenprod. $C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5)_2$ läfst sich zwar nicht isolieren, entsteht aber höchst

↓ ↓

wahrscheinlich. Die B. von Tetramethyldibenzyl, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, aus Brommesitylen (I.) läfst sich nur durch das Auftreten des Dissociationsprod. (II.) erklären.

I. 

II. 

E. **Über das Verhalten der Alkylhaloide gegen Natriumäthylat bei Ggw. von frisch gefälltem Quecksilberoxyd.** Bei Ggw. von Quecksilberoxyd tritt bei dieser Rk. meist keine Äther-, bezw. Olefinbildung ein, sondern es entstehen eigentümliche Quecksilberverbb. Auch hier mufs B. von Alkyliden angenommen werden, dies nimmt aber nicht A. auf, sondern wird durch den Sauerstoff des Quecksilberoxyds zu Aldehyd oxydiert, welch' letzterer sich mit Quecksilberoxyd vereinigt.

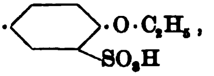
F. **Die Dissociation der Alkylnitrate und Alkylsulfate.** Die Ester der Salpeters. oder Schwefels. verhalten sich gegen alkoh. Kali oder Ammoniak analog den Alkylhaloiden, d. h. sie bilden Alkylidene, u. aus diesen entstehen Äther, bezw. Amine. Die Ester der salpetrigen S., Essigs., Benzoës. etc. dagegen werden von alkoh. Kali oder Ammoniak normal verseift unter B. der S., bezw. des Amids. Auf die zahlreichen Verss. und Einzelresultate der umfangreichen Arbeit kann hier nicht näher eingegangen werden. (LIEBIG's Ann. **309**. 126—89. [6/10.] Chicago. Kent. Chemical Lab. der Univ.) POSNER.

Henry J. Horstman Fenton und **Henry Jackson**, *Kondensation von Glykolaldehyd.* Wenn man Glykolaldehyd auf 130—140° erhitzt, so erhält man eine in W. ll. Subst., die durch A. als braunweifser Nd. gefällt wird; erhitzt man die Verb. auf 160—170°, so gewinnt man eine braune, schwammartige Masse, deren Analyse zu der Formel $C_8H_{10}O_5$ führt. Wenn die wss. Aldehydlsg. mit 1%iger Natronlauge ca. 20 Stunden stehen bleibt, so vermag die Mischung FEHLING'sche Lsg. in der Kälte nicht mehr zu reduzieren, auch giebt sie nicht die SCHIFF'sche Aldehydrk. Sie liefert aber mit Phenylhydrazin einen Nd., bestehend aus einem Haufen von breiten Nädelchen von F. 158° u. der Zus. $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Das reine Osazon ist ll. in Essigester, wl. in Ä., Bzn. und sd. W. Alle Eigenschaften kennzeichnen dasselbe als *β-Akrosazon*, welches FISCHER u. TAFEL als Kondensationsprod. der Glycerose durch Alkali erhalten hatten. — Wenn man Calciumhydrat an Stelle des Kaliumhydrats anwendet, werden ähnliche Resultate gewonnen. Fällt man den Kalk durch Oxals. und verdampft die Lsg. unter Druckverminderung bei 40°, l. in A. u. fällt mit Ä., so isoliert man den Zucker in Form weifser Flocken, dem aber noch Verunreinigungen anhängen. Bisher liefsen sich die Eigenschaften und Konstitution der *β*-Akrose noch nicht feststellen, weil es schwer ist, dieses Kohlehydrat unzers. und rein in genügender Menge zu erhalten. (Chem. News **80**. 177. 13/10.) PROSKAUER.

A. Mouneyrat und **Ch. Pouret**, *Einwirkung von Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid auf einige Chlorderivate des Benzols.* 250 g Chlorbenzol werden mit 320 g Br versetzt u. mit Eisw. abgekühlt. Hierbei entwickelt sich nicht HBr. Setzt man aber im ganzen 2 g $AlCl_3$ in kleinen Portionen von 0,15—0,2 g hinzu, so entwickelt sich stürmisch HBr. Der Zusatz von $AlCl_3$ darf daher nur in kleinen

Mengen und in Pausen von $^1/_4$ Stde. erfolgen. Anderenfalls ist die Rk. zu lebhaft. Durch Eintragen des Reaktionsprod. in k. W., welches mit HCl versetzt ist, Waschen mit verd. NaOH-Lsg. und W. erhält man 370 g eines weifsen, kryst. Prod., das *p-Chlorbrombenzol*, $C_6H_4Cl^1Br^4$, farblose Blättchen (aus A. + Ä.), F. 67,4°, Kp. 196,3°, giebt bei Einw. von HNO_3 Mononitrochlorbrombzl., F. 68,2°. Ausbeute: 95 °/₀ der Theorie. — In gleicher Weise kann man aus C_6H_5Cl, $C_6H_4Cl_2^{1,4}$, $C_6H_3Cl_3^{1,2,4}$ und $C_6H_2Cl_4^{1,2,4,5}$ unter Anwendung eines grofsen Überschusses von Br und Erhitzen auf dem Wasserbade alle H-Atome durch Br ersetzen. Auf diesem Wege wurden gewonnen: *Chlorpentabrombenzol*, C_6Br_5Cl, Nadeln, F. 299—300°. — *Dichlortetrabrombenzol*, $C_6Br_4Cl^1Cl^4$, Nadeln, F. 278—278,5°. — *Trichlortribrombenzol*, $C_6Br_3Cl_3^{1,2,4}$, F. 260—261°. — *Tetrachlordibrombenzol*, $C_6Br_2Cl_4^{1,2,4,5}$, Nadeln, F. 246—246,5°. — *Dichlortetrabrombenzol*, $C_6Br_4Cl_2^{3,4}$ (? Der Ref.), F. 258—259°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 605—7. [16/10.*].) HESSE.

Georg Cohn, *Zur Kenntnis des Phenacetins. Phenacetin* wird durch konz. Schwefelsäure nicht gespalten, sondern liefert bei 1—2-stündigem Erhitzen glatt *Phenacetinsulfosäure:*

$C_{18}H_{13}O_4NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$ 

isoliert aus der verdünnten Lsg. durch Aussalzen mit Kochsalz als Natriumsalz, $C_{10}H_{12}O_4NSNa$; feine, weifse Nädelchen aus verd. A. oder aus W.; luftbeständig. Wird durch kurzes Kochen mit Natronlauge oder mit verd. Schwefels. in Essigs. u. *Phenetidinsulfosäure*, $C_8H_{11}O_4NS$, gespalten. Diese bildet glänzende, swl. Nadeln. — Enthält die Schwefels. etwas W. (80—90°/₀ige), so entsteht aus Phenacetin *Essigester* und *p-Amidophenol* nach der Gleichung:

$$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5 + H_2O = H_2N\cdot C_6H_4\cdot OH + CH_3CO_2C_2H_5,$$

und dieses wird zum grofsen Teil sulfoniert zu *p-Amidophenolsulfosäure*, $C_6H_7O_4NS$. Kleine, weifse Krystallaggregate, die, solange ihnen noch etwas S. anhaftet, luftbeständig sind. Schmilzt bei 300° noch nicht. Bräunt sich an feuchter Luft, in Ggw. von NH_3 u. beim Erhitzen. Reduziert FEHLING'sche Lsg. u. ammoniakalische Silberlsg. Durch $FeCl_3$ entsteht Chinon. Bariumsalz, weifser Nd. — *p-Amidophenol* selbst entsteht am besten durch Erhitzen mit Schwefels. von 66,6°/₀. Die Abspaltung von Essigester kann zur Unterscheidung des Phenacetins von Antifebrin u. a. dienen. — *Phenacetin* liefert mit Schwefels. von 50°/₀ in der Kälte ein *Sulfat*, in der Wärme *Essigsäure* und *Phenetidin*.

Benzoylphenetidin giebt mit konz. Schwefels. glatt die *Sulfosäure*, mit mäfsig verd. S. *Benzoësäureester* u. *p-Amidophenolsulfosäure*. — Das Natriumsalz der *Sulfosäure* des *Laktophenins*, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OC_2H_5$, scheidet sich beim Aussalzen sehr langsam ab. — Die *Sulfosäure* des *p-Äthoxyphenylurethans* zerfällt beim Kochen mit Alkali in CO_2, A. und Phenetidinsulfos. — Das *sucrolsulfosaure Natrium*, $NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3Na)\cdot OC_2H_5$, schmeckt nicht mehr süfs und spaltet durch sd. Alkali langsam NH_3 ab. — *Diacetylamidophenol*, $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot COCH_3$, F. 147°, liefert durch h. konz. Schwefels. Essigs. und *Acetylamidophenolsulfosäure*, $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)OH$ (?); diese geht mit sd. Alkali in p-Amidophenolsulfos. über. — *o-Nitrophenacetin* entwickelt mit mäfsig verd. Schwefels. Essigester. (LIEBIG's Ann. **309**. 233—38. 6/10. [10/8.].) RASSOW.

R. Gnehm und **H. Werdenberg**, *Über Sulfosäuren und andere Derivate des Diphenylamins.* Bei der Ausarbeitung eines Verf. zur Darst. von Diphenylaminmonosulfosäure fanden Vff., nach vergeblichen, anderen Versuchen, es für das beste,

zunächst Acetyldiphenylamin zu sulfurieren und dann die Acetylgruppen durch Verseifen abzuspalten. Zur Sulfurierung werden 10 g Oleum (20% SO_3-Gehalt) auf 5—8° abgekühlt, mit 5 g P_2O_5 u. allmählich mit 5 g gepulvertem, trockenem Acetyldiphenylamin versetzt, dann wird die Mischung allmählich auf 45° erwärmt und auf Eis gegossen. Man braucht zur Abspaltung der Acetylgruppe die Acetylsulfos. nicht erst zu isolieren, sondern kann das Sulfurierungsgemisch gleich mit W. versehen u. durch dreistündiges Kochen die Acetylgruppe abspalten. Ausbeute an Diphenylaminmonosulfos.: 80%. — Ba-Salz, $C_{24}H_{20}N_2S_2O_6Ba$, weifse Blättchen, wl. in k. W., l. in h. W. — Cu-Salz, $C_{24}H_{20}N_2S_2O_6Cu + 2H_2O$, zl. in W. — Na-Salz, $C_{12}H_{10}NSO_3Na$, ll. in W. — Erwärmt man 3 Mol. Diphenylaminmonosulfos. mit 1 Mol. Formaldehyd in wss. Lsg., so entsteht *Triphenyltriamidotriphenylmethantrisulfosäure*, $C_{19}H_{31}N_3S_3O_9$, krystallinische M., färbt sich an der Luft blau, l. in W. und A., oxydiert sich in Lsg. rasch.

Aus dem Cu-Salz wird durch Einw. von H_2S die freie *Diphenylaminmonosulfosäure*, $C_{12}H_{11}NSO_3$, glänzende Blättchen, ll. in A. und W., unl. in Ä., erhalten. — Das Na-Salz giebt mit p-Diazobenzolsulfos. das Na-Salz der *p-Sulfobenzolazodiphenylaminsulfonsäure*, $C_{18}H_{13}N_3S_2O_6Na_2$, violette Blättchen (aus h. W.), werden durch SS. rot gefärbt, färben Seide und Wolle im sauren Bade gelb. — Läfst man diazotierte Pikramins. auf das diphenylaminmonosulfos. Na einwirken, so entsteht das Na-Salz der *Dinitrophenolazodiphenylaminsulfonsäure*, $C_{18}H_{12}N_5SO_8Na$, braune Blättchen. Mit Pikramins. giebt die Diphenylaminsulfons. Salze, welche in W. mit gelber Farbe l. sind.

Bei der Nitrierung von Acetyldiphenylamin mit H_2SO_4 und HNO_3 wurde die *Acetylverbindung des Di-p-dinitrodiphenylamins*, $N(C_2H_3O)[C_6H_4(NO_2)^4]_2$, erhalten, hellgelbe, glänzende Tafeln, F. 161°, ll. in A., Ä., Bzl., swl. in W. — Beim Abspalten der Acetylgruppe entsteht aus vorstehender Verb. das Di-p-dinitrodiphenylamin, F. 214°.

Nitroverbb. der Diphenylaminmonosulfosäure. Beim Nitrieren der Acetyldiphenylaminmonosulfos. und Abspalten der Acetylgruppe entstehen zwei isomere Mononitroderivate, welche beim Abspalten der Sulfogruppe rote Blättchen vom F. 133° (p-Nitrodiphenylamin) u. gelbe Blättchen, F. 73° (o-Nitrodiphenylamin) geben. — Die Diphenylaminmonosulfos. liefert beim Nitrieren ein Nitroprod., dessen Konstitution noch aufgeklärt werden mufs.

Diphenylamindisulfos. kann durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefelsäuremonohydrat auf 130—140° oder mit Oleum von 25% SO_3-Gehalt auf 110—120° gewonnen werden. Aus dem Cu-Salz isoliert, stellt die S. einen dunkelbraunen, im Exsikkator nicht erstarrenden Sirup dar, ll. in W. u. A. — Ba-Salz, $C_{12}H_9NS_2O_6Ba + 2H_2O$, kleine Nadeln, l. in W. K-Salz, $C_{12}H_9NS_2O_6K_2 + 1^1/_2H_2O$, weifse Krystalle. — Cu-Salz, $C_{12}H_9NS_2O_6Cu + 4H_2O$, ll. in W., zers. bei 100°. — Bei Einw. von H_2SO_4 u. HNO_3 auf das Ba-Salz der Diphenylamindisulfos. entsteht *Mononitrodiphenylamindisulfosäure*, deren Ba-Salz, $C_{12}H_8O_8N_2S_2Ba + 2H_2O$, orangerote Krystalle, unl. in organischen Lösungsmitteln, bildet. — K-Salz, $C_{12}H_8N_2O_8S_2K_2 + 1^1/_2H_2O$, hellgelbes Pulver, ll. in W. — Die bei der Reduktion von mononitrodiphenylamindisulfosaurem Ba mit Eisenvitriol entstehende Amidos. giebt ein in roten Krystallen sich ausscheidendes Ba-Salz, $C_{12}H_{10}N_2S_2O_6Ba$, sll. in W., unl. in A. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1027—30. 24/10. 1051—55. 31/10. Zürich. Polytechnikum.) HESSE.

Der Ursprung *für die Fuchsinbezeichnung* ist nach Angaben, welche J. BR. in der Zeitschrift „Le Teinturier universel“ (CHEVREUL und PERSOZ 1860—64. Paris) fand, darauf zurückzuführen, dafs diese Bezeichnung der betreffenden Farbe wegen der Ähnlichkeit mit der Färbung der Fuchsiablumen erteilt wurde. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1034. 25/10.) HESSE.

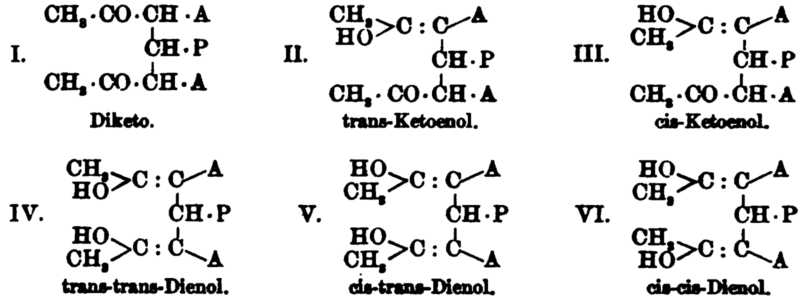
H. Limpricht, *Über o,p-Benzophenondicarbonsäure.* Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der schon früher mitgeteilten (Ber. Dtsch. chem. Ges. 28. 1134; C. 95. II. 41) o,p-Benzophenondicarbons., die durch Oxydation der p-Tolyl-o-benzoës. in alkal. Lsg. mit Kaliumpermanganat bei 100° entsteht. Die S. krystallisiert aus verd. A. in feinen, zu Drusen vereinigten Nadeln mit Krystallw., aus Eg. in triklinen, säulenförmigen Krystallen, aus Toluol in Tafeln. Die wasserfreie S. bildet Schuppen aus Eg., F. 235°. Bei 30 mm zum Teil unverändert destillierbar. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Benzoës. und Terephtals., mit konz. Schwefels. bei 170° *β*-Anthrachinoncarbons. — Ammoniumsalz, $CO(C_6H_4CO_2NH_4)_2 \cdot 2H_2O$. Sechsseitige Nadeln aus A., F. 190—195° unter Zers. Bei 115° entweicht das W. — Bariumsalz, $CO(C_6H_4CO_2)_2Ba \cdot 2{,}5H_2O$. Weifses Krystallpulver. — Silbersalz, $CO(C_6H_4CO_2Ag)_2$. Weifser, krystallinischer Nd. — Methylester, $CO(C_6H_4CO_2CH_3)_2$. Flache, säulenförmige Krystalle, F. 107°. — *Benzophenondicarbonsäurechlorid,* $CO(C_6H_4COCl)_2$. Aus der S. und Phosphorpentachlorid. Monokline Prismen, F. 102°. Bei 20—30 mm unzers. destillierbar. Bei mehrtägigem Erhitzen mit Phosphorchlorid auf 150° entsteht ein *Benzophenondicarbonsäuretetrachlorid,* $CCl_2(C_6H_4COCl)_2$ oder $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4CCl_2}{C_6H_4COCl}$, citronengelbe Nadeln aus Benzol, F. 198°. — *Benzophenondicarbonsäureacetanhydrid,* $CO(C_6H_4CO \cdot O \cdot COCH_3)_2$. Die Säure wird vier Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht. Krystallpulver aus Eg., F. 177°. — *Benzophenondicarbonsäureanhydrid,* $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4 \cdot CO}{C_6H_4 \cdot CO}>O$. Durch vorsichtige Dest. der Säure im Kohlensäurestrom. Zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Ä., F. 184°. — *Benzophenondicarbonsäureamid,* $CO(C_6H_4CONH_2)_2$. Beim Erwärmen des Chlorids mit Ammoniak. Scheinbar monokline, spindelförmige Krystalle aus A., F. über 285°. Unl. in allen Solvenzien aufser A. — *Benzophenondicarbonsäureimid,* $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4 \cdot CO}{C_6H_4 \cdot CO}>NH$. Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes auf 205°. Weifses Pulver aus A., F. 251°, unl. in W., Bzl. u. Aceton. Giebt ein Bariumsalz, $[CO(C_6H_4CO)_2N]_2Ba$, als weifses Krystallpulver. — *Benzophenondicarbonsäuremonoanilid,* $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4CONHC_6H_5$. Aus dem Chlorid in äth. Lsg. mit Anilin. Farblose, zu Drusen vereinigte Nadeln aus A., F. 210°, ll. in A., wl. in Ä., Chlf., Bzl. — Bariumsalz, $(C_{21}H_{14}NO_4)_2Ba$. Weifses Pulver. — Silbersalz, $C_{21}H_{14}NO_4Ag$. Weifses, lichtempfindliches Krystallpulver. — *Benzophenondicarbonsäuredianilid,* $CO(C_6H_4CONHC_6H_5)_2$. Aus dem Chlorid und Anilin in Bzl.-Lsg. Kleine, prismatische Krystalle aus A., F. 227°, l. in A. u. Aceton, unl. in Ä. u. Bzl. — *Benzophenondicarbonsäure-δ-isoxazolon,* $COOH \cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4-CO}{N\text{——}O}$. Beim Erwärmen der Säure in alkoh. Lsg. mit salzs. Hydroxylamin. Lange, weifse Nadeln, F. 300°, wl. in den gebräuchlichen Solvenzien. — *Benzophenondicarbonhydroxamsäureanhydrid* (?), $C_{15}H_{10}N_2O_4 = CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4 \cdot CNOH}{C_6H_4 \cdot CNOH}>O$ (?). Aus dem Chlorid der S. und Hydroxylamin in wss. Lsg. Gekrümmte, mkr. Nadeln aus A., F. 213°. — *Benzophenondicarbonsäuremethylesteroxim,* $C:(NOH)(C_6H_4COOCH_3)_2$. Aus dem Ester und salzs. Hydroxylamin beim Stehen in methylalkoh. Lsg. Sechsseitige Nadeln, F. 190°, l. in A. und Bzl., unl. in Ä. — *Benzophenondicarbonsäurephenylhydrazid,* $COOH \cdot C_6H_4 \cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4 \cdot CO}{N\text{——}NC_6H_5}$. Aus der Säure und Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. Weifse Krystalle, F. 253°, sll. in Chlf., ll. in A. und Bzl., unl. in Ä., Lg. — *Benzophenondiketodiäthyl,* $CO(C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_5)_2$. Aus dem Chlorid u. Zinkäthyl in absolutem Ä. Säulenförmige Krystalle aus A., F. 105°. — *Benzophenondiketodiphenyl,* $CO(C_6H_4CO\,C_6H_5)_2$. Aus dem Chlorid und Bzl. mit Aluminiumchlorid. Rhombische Krystalle

aus Bzl.-A., F. 162°, ll. in Bzl., Chlf. u. Eg., zwl. in A., unl. in Ä. u. Lg. — *Benzophenondiketoditolyl*, $CO(C_6H_4COC_6H_4CH_3)_2$. Aus dem Chlorid und Toluol mit Aluminiumchlorid. Amorphe Masse aus A., Ä., Bzl. oder Eg. Erweicht beim Erhitzen allmählich. — *Benzophenondiketodiphenyldicarbonsäure*, $CO(C_6H_4CO \cdot C_6H_4COOH)_2 \cdot {}^1/_2 H_2O$, entsteht, wenn man das ebenbeschriebene Tolyl in Eg. 3—4 Tage mit der berechneten Menge Chroms. erwärmt. Krystallinisches, häufiger amorphes Pulver aus Bzl., F. 185—190°, ll. in A. u. Chlf., wl. in Bzl., unl. in Lg. Bariumsalz, $CO(C_6H_4COC_6H_4CO_2)_2Ba$. Krystallinisches Pulver. — *Nitrobenzophenondicarbonsäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)COOH$. Durch Oxydation von Nitrotoluylbenzoës. in alkal. Lsg. mit Kaliumpermanganat (LIEBIG's Ann. **299**. 310). Farblose Warzen aus W., F. 230°, sll. in h. A., wl. in Ä. — Silbersalz, $AgOCO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)COOAg$. Krystallinischer Nd. Durch Nitrierung der Benzophenondicarbons. werden nur schwierig reine Prodd. gewonnen. (LIEBIG's Ann. **309**. 96—114. 6/8. [6/10.].) POSNER.

H. Limpricht, *Über die Diphenylmethandicarbonsäure*. Erhitzt man die im vorstehenden Referat beschriebene Benzophenondicarbons. etwa 10 Stdn. mit Zinkstaub u. Ammoniak, so resultiert o,p-Diphenylmethandicarbonsäure. Große, weiße Krystalldrusen aus verd. A., F. 220°. Bei 20 mm größtenteils unzers. destillierbar, ll. in A., Ä. und h. Eg., wl. in k. Eg. und Bzl., unl. in Chlf. Giebt mit Kaliumpermanganat wieder Benzophenondicarbons. — Ammoniaksalz, $CH_2(C_6H_4COONH_4)_2 \cdot H_2O$. Säulenförmige Krystalle, F. 200—214°. Liefert bei der Dest. Diphenylmethan. Bariumsalz, $CH_2(C_6H_4COO)_2Ba \cdot 3H_2O$. Ll. Krystalle. Liefert bei der Dest. ebenfalls Diphenylmethan. — Silbersalz, $CH_2(C_6H_4COOAg)_2$. Amorpher Nd. Methylester, $CH_2(C_6H_4CO_2CH_3)_2$. Kleine Nadeln aus Ä., F. 48°. — *Diphenylmethandicarbonsäureacetanhydrid*, $CH_2(C_6H_4COOCOCH_3)_2$. Durch einstündiges Erwärmen der S. mit Essigsäureanhydrid auf 100°. Nadeln aus Aceton, F. 135°, l. in A., Ä. u. Chlf., unl. in Benzol. Bei längerem Erhitzen bis 280° liefert es *Diphenylmethandicarbonsäureanhydrid*, $CH_2{<}{C_6H_4-CO \atop C_6H_4-CO}{>}O$. Nadeln aus Ä., F. 195°. — *Diphenylmethandicarbonsäurechlorid*, $CH_2(C_6H_4COCl)_2$. Aus der S. u. Phosphorpentachlorid durch Erwärmen bei 20 mm Druck. Krystalle aus Bzl., F. 180°. Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 210° eine *Verbindung* $C_{15}H_8O_2$, dunkelgrünes, amorphes Pulver aus Nitrobenzollsg., F. 290—292°. — *Diphenylmethandicarbonsäureamid*, $CH_2(C_6H_4CONH_2)_2$. Aus dem Chlorid und konz. Ammoniak. Seidenglänzende Nadeln aus verd. A., F. 236°. Unzers. destillierbar. — *Diphenylmethandicarbonsäureanilid*, $CH_2(C_6H_4CONHC_6H_5)_2$. Aus dem Chlorid u. Anilin in äth. Lsg. Lange, weiße Nadeln aus Aceton, F. 227°, l. in Eg., wl. in A., A., Chlf. u. Bzl. Bei vorsichtigem Erhitzen liefert es *Diphenylmethandicarbonsäureanil*, $CH_2{<}{C_6H_4CO \atop C_6H_4CO}{>}NC_6H_5$. Kleine, gelbe Nadeln aus A., F. 218°. — *Diphenylmethandiketodiphenyl*, $CH_2(C_6H_4COC_6H_5)_2$. Aus dem Chlorid u. Bzl. mit Aluminiumchlorid bei 100°. Zu Sternen vereinigte gelbe Nadeln, F. 234°. Die Lsg. in verd. A. färbt sich mit Natronlauge intensiv rot. — *Diphenylmethandiketoditolyl*, $CH_2(C_6H_4COC_6H_4CH_3)_2$. Aus dem Chlorid u. Toluol mit Aluminiumchlorid bei 100°. Gelbliche Nadeln aus Eg., F. 162°. Giebt mit Alkali ebenfalls Rotfärbung. Beim Stehen mit konz. Schwefels. liefert die S. *β-Anthranolcarbonsäure*, $C_6H_4{<}{COH \atop CH-}{>}C_6H_3COOH$. Hellgelbe Krystalldrusen aus verd. A., F. 305 bis 310°, ll. in A. und Eg., zl. in Ä. und Bzl. — *β-Dihydroanthracencarbonsäure*, $C_6H_4{<}{CH_2 \atop CH_2}{>}C_6H_3COOH$. Durch Reduktion der vorigen Verb. mit Zinkstaub und Ammoniak. Rotgelbe, scheinbar rhombische Tafeln aus verd. A., F. 276°, ll. in A. u. Eg., wl. in Bzl. u. Ä., unl. in Chlf. Die Lsgg. zeigen schöne blaue Fluoreszenz.

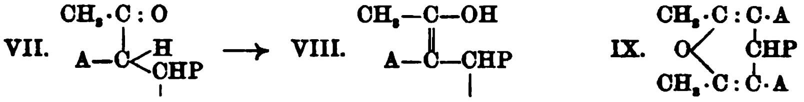
— *β-Anthrachinoncarbonsäure*, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_3COOH$. Durch Oxydation der Anthranolcarbons. in alkal. Lsg. mit Kaliumpermanganat. Dicke, gelbliche Nadeln aus A., F. 281°, wl. in Ä. u. Bzl., unl. in Chlf. — *Dinitrodiphenylmethandicarbonsäure*, $CH_2(C_6H_3NO_2COOH)_2$. Die S. wird unter Kühlung in konzentriertester Salpeters. gel. u. nach einer Stunde in W. gegossen. Kugelige Krystallaggregate aus A., F. 215°. Verwandelt sich beim Stehen mit konz. Schwefels. (24 Stdn.) in *Dinitroanthranolcarbonsäure*, $C_6H_3(NO_2)<^{COH}_{CH}>C_6H_2(NO_2)COOH$. Rötlichgelbe, durchsichtige Tafeln aus A., ll. in A., wl. in Ä. u. Bzl., F. 206°. Liefert bei der Oxydation mit Chroms. in Essigs. *Dinitroanthrachinoncarbonsäure*. Feine, hellgelbe Nadeln, F. 315°, zwl. in A. — *Diamidodiphenylmethandicarbonsäure*, $CH_2(C_6H_3NH_2COOH)_2$. Durch Reduktion der Nitroverb. mit Zinnchlorür in alkoh. Lsg. Weiße Nadeln aus A., F. 265°, unl. in W. — Chlorhydrat, $CH_2(C_6H_3COOHNH_2HCl)_2$. Tafeln aus A., F. 292°. — Sulfat, $CH_2(C_6H_3COOHNH_2)_2H_2SO_4$. Nadeln. — *Dioxydiphenylmethandicarbonsäure*, $CH_2(C_6H_3[OH]COOH)_2$. Aus der Diazoverb. vorstehender Säure mit Kupferpulver. Nadeln aus A., F. 236°, ll. in A., wl. in W. — Bariumsalz, $CH_2(C_6H_3[OH]CO_2)_2Ba \cdot H_2O$. Mkr. Tafeln aus verd. A. (LIEBIG's Ann. **309**. 115—25. [6./10.].) POSNER.

Robert Schiff, *Darstellung und Konfiguration der sechs isomeren inaktiven Benzalbisacetylacetone.* Von inaktiven *Benzalbisacetylacetonen* sind folgende möglich (A = Acetyl, P = Phenyl):



I. Diketo. II. trans-Ketoenol. III. cis-Ketoenol. IV. trans-trans-Dienol. V. cis-trans-Dienol. VI. cis-cis-Dienol.

Gewonnen wurden: 1. Eine aus VI. entstehende, ungemein beständige, weder in der Kälte, noch in der Hitze mit $FeCl_3$ reagierende Verb. = I., F. 163°. 2. Eine k. langsam, h. schnell mit $FeCl_3$ reagierende Ketoenolverb. = II., F. 182°. 3. Eine sich ähnlich wie II. verhaltende cis-Ketoenolverb. = III., F. 123°. 4. Eine aus II. entstehende, mit $FeCl_3$ sogleich tiefrot reagierende trans-trans-Dienolverb., F. 91°. 5. Eine aus III. entstehende cis-trans-Dienolverb., die gegen $FeCl_3$ wie IV., sonst aber ganz anders reagiert. F. 93°. 6. Eine mit $FeCl_3$ ebenso reagierende cis-cis-Dienolform. F. 125°. Ferner 7. eine Verb., F. 168°, wahrscheinlich das allelotrope Gleichgewicht



zwischen II. u. IV. darstellend. 8. ein allelotropes Gemenge von III. u. V., F. 110 bis 112° (vgl. KNORR, LIEBIG's Ann. **306**. 336; C. **99**. II. 26). Begründet wird der Zusammenhang von entsprechenden Keto- und Enolformen durch den leichten Übergang der begünstigten Ketokonfiguration in die trans-Enolform (VII. und VIII.).

Synthese der Benzalbisacetylacetone im allgemeinen. Acetylaceton (2 Mol.) mit Benzaldehyd (1 Mol.) in alkoh. Lsg. scheidet durch Piperidin bei längerem Stehen Krystalle ab, die je nach der Umgebungstemperatur F. 118—130° oder 125—160° oder 150—168° zeigen. Der F. schwankt besonders auch je nachdem das Acetylaceton frisch angewendet wird, oder für sich, oder mit A., oder mit Spuren Salzs. gekocht und dann mit $NaHCO_3$ neutralisiert war. Die krystallinische Ausscheidung wird durch h. Bzl. in eine wl. Verb., kleine Nadeln aus A., F. 168°, und in eine ll., F. 120—123°, getrennt. Die öligen Mutterlaugen der Kondensation erstarren langsam und geben aus Bzl.-Lg. dicke, glasglänzende Krystalle, F. 125°. Bringt man die Ingredienzien unter 0° zusammen und läfst allmählich auf Zimmertemperatur kommen, so überwiegen die Prodd. F. 120—123° und F. 125°, in der Hitze erhält man fast nur Krystalle F. 168°. Aus diesen drei Substanzen wurden gewonnen: *trans-Ketoenolbenzalbisacetylaceton*, $C_{17}H_{20}O_4$ = II. Darst. Aus dem bei 168° schm. Prod. (vgl. KNOEVENAGEL, LIEBIG's Ann. **281**. 75; C. **94**. 662; dieses hat die Formel $C_{17}H_{20}O_4$; es ist in sd. Bzl. fast unl., in h. A. zl.; giebt mit $FeCl_3$ in der Kälte langsam, in der Hitze sofort Rotfärbung; wird beim F. enolisiert, Natronlauge liefert ein gelbes Öl, keine Lsg.) durch Erhitzen mit 2 Tln. Bzl. im Rohr auf 170—200°. Leichte Blättchen aus Bzl. F. 182—183° unter Rotfärbung. In Ä. und Lg. unl., in k. Bzl. wl., in k. A. zl. Giebt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ in der Kälte langsam, in der Hitze sofort Rotfärbung. Wird durch sd. A. sofort, in trockenem Zustand bei längerem Stehen in das Gemisch F. 168° zurückverwandelt, dem es chemisch durchaus gleicht. Natronlauge giebt ein gelbes Öl, Natriumäthylat das Salz des trans-trans-Dienols, F. 91°. — *Enolisierung des trans-Ketoenols*, F. 182°: *trans-trans-Dienol*, F. 91° = IV. B. Durch 1 Mol. Natrium (auch aus der Verb. F. 168°) in absol. A. in der Kälte u. Eintragen in k. verd. H_2SO_4. Farblose, lange, zu Gruppen vereinigte Prismen, aus PAe. F. 91—92°. Giebt mit $FeCl_3$ sofort karmoisinrote Färbung. Ist wenig beständig; der F. steigt beim Aufbewahren, und beim Schm. wird die Verb. F. 168° zurückgebildet. Natronlauge löst zuerst und scheidet dann ein öliges *Anhydrid*, $C_{17}H_{18}O_3$ = IX., aus. Darst. Aus den Verbb. F. 168°, F. 182° und F. 91° durch Natronlauge oder besser durch 2 Mol. Natrium in A. von 95%. Farbloser, sehr dicker Sirup. Zeigt keine Eisenrk. Durch längere Berührung mit Natronlauge entsteht *3-Methyl-5-phenyl-Δ_2-cyklohexenon*, $C_{13}H_{14}O$ (KNOEVENAGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 84). — *cis-Ketoenolbenzalbisacetylaceton*, $C_{17}H_{20}O_4$ = III. Darst. s. oben. Schwere, glänzende, feine Nadeln aus A. F. 123°. In k. A., Bzl. und Ä. zl., in sd. Lg. swl. Giebt mit $FeCl_3$ nur in der Hitze Rotfärbung. Wird beim Schmelzen partiell, durch Natronlauge oder Natriumäthylat glatt umgewandelt in *cis-trans-Dienolbenzalbisacetylaceton*, $C_{17}H_{20}O_4$ = V. Darst. Durch nicht ganz zwei Atome Natrium in k. absol. A. und Eintragen in k. Schwefels. von 5%. Weifses Krystallpulver aus Bzl. durch Lg., F. 93—94°. In allen Mitteln aufser W. und Lg. ll. In Natronlauge l. und durch Salzs. in Nadeln abscheidbar. Giebt mit $FeCl_3$ sofort weinrote Färbung. Gegen Hitze sehr empfindlich; liefert beim Schmelzen die Mischform F. 110—112°, die das Gleichgewicht zwischen den Verbb. F. 93° und F. 123° darstellt.. — *cis-cis-Dienolbenzalbisacetylaceton*, $C_{17}H_{20}O_4$ = IV. B. s. oben. Grofse, harte, glasglänzende Prismen aus Bzl. oder Bzl.-Lg. F. 125—126°. In organischen Mitteln aufser Lg. ll. In Natronlauge unverändert l. Giebt mit $FeCl_3$ sofort Karmoisinfärbung. Ist auch in der Hitze sehr beständig und liefert erst mit h. rauchender Salzs. das *Diketobenzalbisacetylaceton*, $C_{17}H_{20}O_4$ = I. Seidenglänzende, feine, kleine Nadeln aus Bzl.-PAe. F. 163°. In h. A., Bzl., PAe. l., in h. W. und h. Ä. wl. Wird von sd. Natronlauge weder gel., noch verändert. Giebt auch in der Hitze mit $FeCl_3$ keine Färbung. Durch längeres Stehen mit zwei Atomen Natrium in A. entsteht das trans-trans-Dienol, F. 91°, das sich weiter in Methylphenylcyklohexenon verwandelt. — Das „maleïnoide“ cis-Ketoenol, F. 123°, geht bei kurzem

Kalkw. genommen habe. Erstere Zahl ist ein Druckfehler. Die Einw. von CaO auf NaCl sei aber die gleiche, und es gäben hier lediglich die Quantitätsverhältnisse den Ausschlag. (Z. öffentl. Ch. **5**. 385. 15/9. [9/9.] Leipzig.) Woy.

H. Herzfeld, *Definitive Erwiderung auf die Kohlmann'sche Auslassung* (vorst. Ref.). Auch bei 3 ccm Kalkwasser tritt entgegengesetzt der Angabe Kohlmann's sofort Trübung ein, ebenso bei Anwendung von 2 oder 1 ccm. Kohlmann hat eben zuviel CO_2 eingeleitet. (Z. öffent. Ch. **5**. 401—2. 30/9. [21/9.] Berlin.) Woy.

Tixier, *Biochemische Reinigung des Wassers.* An Stelle des bereits vielfach empfohlenen Kalium- und Calciumpermanganats wendet Vf. ein Gemenge von Aluminium- und Bariumpermanganat an. Das erstere zers. sich nach der Gleichung:

$$(Mn_2O_8)_3Al_2 = Al_2O_3 + 2Mn_2O_3 + O_{12};$$

in gipshaltigen WW. geht folgende Zers. vor sich:

$$CaSO_4 + Mn_2O_8Ba = BaSO_4 + Mn_2O_8Ca \text{ u. } Mn_2O_8Ca + (Mn_2O_8)_3Al_2 = CaOAl_2O_3 + 4Mn_2O_3 + O_{16}.$$

Die Verwendung des Aluminiumpermanganats bietet den Vorteil, daſs das Salz sehr leicht zersetzlich ist, und die Reduktion, einmal begonnen, auch sehr schnell sich vollzieht. Die anzuwendende Lösung enthält im Liter 290 g $H_2Mn_2O_8$, an Baryt und Aluminium in einem solchen Verhältnisse gebunden, daſs im trockenen Salze 7% Al_2O_3 vorhanden sind. Die Lsg. wird beim Gebrauche auf 1 : 10 mit dest. W. verd. Nach vollendeter Rk. filtriert man durch ein Kohlefilter. Für die gipsarmen WW. ist die Verwendung einer sehr geringen Menge von Bariumpermanganat erforderlich. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 297—300. 1/10.) Proskauer.

E. Babucke, *Über die Kohlensäureverunreinigung der Luft in Zimmern durch Petroleumöfen.* Vf. wählte als Versuchszimmer einen Raum von 12 cbm Inhalt. Durch die Petroleumheizung lieſsen sich Temperaturen erzielen, die den Aufenthalt in Räumen, welche sonst unbenutzbar waren, möglich machten. Dagegen glaubt Vf., aus dem gefundenen Kohlensäuregehalt der Luft während des Heizens den Schluſs ziehen zu können, daſs die Petroleumöfen eine Luftverschlechterung bewirken. Der Kohlensäuregehalt in der Luft stieg mitunter bis auf 12‰. Im unteren Teil des Raumes war weniger, im oberen Teile dagegen die meiste CO_2 gefunden worden. (Z. Hyg. **32**. 33—41. Hyg. Inst. Königsberg i. Pr.) Proskauer.

E. Pfuhl, *Untersuchungen über den Keimgehalt des Grundwassers in der mittelrheinischen Ebene.* Die Unterss. wurden mit Grundw. aus diluvialem Kiesboden angestellt, der mit einer mehr oder weniger starken alluvialen Schlick- oder Lehmschicht bedeckt war. Es zeigte sich, daſs das Grundwasser der Gegend an einigen Stellen aus sehr mäſsiger Tiefe (bis ca. 4 m) keimhaltig war. Dagegen war schon eine fast 1 m dicke gewachsene Schicht von sandigem Lehm im stande, die Keimfreiheit des Grundw. zu sichern. (Z. Hyg. **32**. 118—22. Berlin.) Proskauer.

Hans Hammerl, *Über die bakterioide Fähigkeit und Giftigkeit der drei isomeren Kresole und des Phenols.* Für die Desinfektionspraxis u. bei der Wundbehandlung kommen vor allem von den Kresolpräparaten das o- und p-Kresol infolge ihrer gröſseren Wasserlöslichkeit in Betracht. Beide erwiesen sich der Carbols. in gleichprozentigen Lsgg. bedeutend überlegen, namentlich wenn die abzutötenden Bakterien in stark eiweiſshaltigen Fll. sich befanden. Sowohl das o- als auch p-Kresol sind im stande, schon in 1%iger Lsg. die vegetativen Formen im Verlauf einer Minute sicher zu vernichten, und entsprechen damit in genügender Weise den Anforderungen, welche an ein brauchbares Wunddesinfiziens gestellt werden müssen. Bei fast gleichem

Werte hinsichtlich der bakteriziden Wirksamkeit ist das p-Kresol nicht unbeträchtlich giftiger als das o-Kresol. Das Phenol steht in gleichprozentigen Lsgg. an keimtötender Kraft dem Kresol bedeutend nach, erweist sich aber bei der üblichen Versuchsanordnung weniger giftig als das p- u. o-Kresol. (Hygien. Rdsch. **9**. 1017—28. Hyg. Inst. Gratz.) PROSKAUER.

A. Gärtner, *Sind die Kinderspiel-(Puppen-)Service zu den Eſs-, Trink- u. Kochgeschirren zu rechnen, und sind sie als gesundheitsschädlich anzusehen?* Vf. folgert aus seinen Erörterungen, daſs eine Vergiftung durch Kinderspiel-Service ihm völlig ausgeschlossen erscheint, denn a) sind selbst Bleivergiftungen, die durch Genuſs von Speisen aus Eſs-, Trink- und Kochgeschirren, die aus Zinnbleilegierungen hergestellt sind, ganz ungemein selten; die „technischen Erläuterungen" zum Zinkbleigesetz konnten nur sechs solcher Fälle anführen, aus dem letzten Decennium sind Vf. nur fünf solcher Fälle bekannt geworden; b) durch gewisse Speisen und Getränke, insonderlich durch saure, kann etwas Blei aus den Spielservicen gelöst werden; c) die in Lösung gehende Bleimenge ist aber in Anbetracht der sehr geringen Gröſse der Gefäſse, der kurzen Zeit des Verweilens, der chemischen Indifferenz der hineingebrachten Speisen- und Getränke, der niedrigen Temperaturen eine zu geringe, um selbst bei häufigem Gebrauch eine chronische Vergiftung erzeugen zu können; d) die Spielservice werden so wenig oder so kurze Zeit oder in so groſsen Zwischenräumen zu „nassen Spielen" verwendet, daſs dadurch allein schon eine chronische Vergiftung unmöglich gemacht ist.

Eigene Verss. haben schlieſslich ergeben, daſs die erwähnten Service mit selbst 30—40% Bleigehalt völlig unschädlich sind. Nach alledem liegt nach Vf. keine Ursache vor, dieselben auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes zu verfolgen. (Viertelj.-Schr. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitäswesen [3] **18**. 340—65. Jena.) PROSKAUER.

R. O. Neumann, *Über Soson, ein aus Fleisch hergestelltes Eiweiſspräparat.* Dasselbe ist ein grauweiſsliches, in W. unl. Pulver, das aus bestem Fleisch von der Eiweiſs- u. Fleischextrakt-Co., Hamburg-Altona, gewonnen wird. Es ist geruchlos, auch geschmacklos, u. enthält 3,3% W., 0,85% Asche u. 92,5% Eiweiſsstoffe. Die Ausnützungsverss. haben ergeben, daſs das Soson das Eiweiſs des Fleisches und anderer Nahrungsmittel zu ersetzen im stande ist. Es kann ohne Widerwillen längere Zeit genossen werden, stört in keiner Weise das Allgemeinbefinden und ist im Verhältnis zu seinem Eiweiſsgehalt billiger als Fleisch. (Münch. med. Wchschr. **46**. 1296 bis 1298. Hyg. Inst. Würzburg.) PROSKAUER.

W. L. A. Warmier, *Beiträge zur Kenntnis des Kaffees.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**. 351—57. — C. **99**. II. 564.) ROTH.

Frehse, *Die champagnisierten Limonaden.* Im Handel nennt man so die Limonaden, welche einen Körper enthalten, der ein dauerndes Schäumen erzeugt. Bisher wurde dies durch Saponin oder Extrakte von Seifenkraut erreicht. Neuerdings wird das Extrakt von Süſsholz verwendet oder Glycyrrhyzin selbst. Letzteres kennzeichnet sich durch folgendes Verhalten: Salzsäure fällt es in der Kälte aus, ebenso Na_2Cl u. Fe_2Cl_6. Bei Ggw. von Zucker reichen aber diese Rkk. nicht zur Erkennung der angewendeten Subst. aus. Man muſs dann die Limonade mit bas. Bleiacetat ausfällen, den Bleind. nach dem Waschen mit H_2S zersetzen und filtrieren. Da der Bleind. auch Weins. enthält, so muſs diese durch Waschen mit salzsäurehaltigem W. erst entfernt werden, bevor man das Schwefelblei mit A. auslaugt und schlieſslich noch mit ammoniakhaltigem A. erschöpft. Beide alkoh. Auszüge werden verdampft und hinterlassen das Glycyrrhyzin als leicht gelbliche Subst. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 347—48. 15/10.) PROSKAUER.

Balland, *Über die Zusammensetzung und den Nährwert der hauptsächlichsten Früchte.* Die Unterss. des Vf.'s erstreckten sich auf folgende Früchte: Weintrauben, Orangen, Haselnüsse, Granatäpfel, Stachelbeeren, Nüsse, Feigen, Bananen, Oliven, Datteln, Aprikosen, Mandeln, Kirschen, Quitten, Erdbeeren, Himbeeren, Pfirsiche, Birnen, Äpfel u. Pflaumen. Alle Früchte enthalten im reifen Zustande 72—92% W., in den mehr oder weniger getrockneten Handelsfrüchten ist der Wassergehalt selten gröfser als 33%. Bei Mandeln und Nüssen beträgt er manchmal weniger als 10%. — In den Früchten mit Schale wechselt der Gehalt an Stickstoffsubsubstanzen (Pflanzeneiweifs) von 0,25% (Birnen) bis 1,45% (Bananen). Bei Mandeln und Nüssen beträgt er 15—20% im trockenen Zustande. — Das Fett (zusammen mit allen in Ä. l. Bestandteilen: äth. Öle, Harze u. Farbstoffe) ist im allgemeinen in noch geringerer Menge als das Eiweifs vorhanden, mit Ausnahme bei den Oliven, Mandeln und Nüssen, bei welchen das fette Öl vorherrscht: 58—68% im trockenen Zustande.

Von den Aschen enthalten einige Spuren von Mangan (Feigen, Birnen, Pflaumen). Der Aschengehalt ist im allgemeinen gering, ebenso der Gehalt an Cellulose. — Der Säuregehalt erreicht bei den Himbeeren und Stachelbeeren sein Maximum: 1,25%. — Zucker u. Extraktivstoffe (Stärke, Dextrin, Pektin, Gummi, verzuckerbare Cellulose, organische SS.) stellen zusammen mit dem W. den Hauptbestandteil der Früchte dar. Der Zucker, welcher vollständig assimilierbar ist, spielt eine Rolle bei der Ernährung. Die Früchte, welche viel Zucker enthalten, wie z. B. Bananen, Feigen, Datteln, sind wirkliche Kohlehydratnahrungsmittel. — Mit geringen Ausnahmen sind also die Früchte wenig nahrhaft und können nicht als Nahrungsmittel betrachtet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 622. [16/10.*].) HESSE.

Fälschungen *französischer Weine in Deutschland.* Obwohl schon lange bekannt ist, dafs im Freihafengebiet von Hamburg in gröfstem Mafsstabe Weine nachgemacht werden, ist die Art der Fabrikation doch bisher geheim geblieben. Namentlich werden Rotweine im Charakter der Bordeauxweine hergestellt, vermutlich unter Verwendung von Rosinen oder unter Umarbeitung der eingeführten Naturweine geringer Qualität aus dem Mittelmeergebiet. Da diese Konkurrenz den reellen französischen Handel sehr schädigt, wird ein regelrechtes Ausspionieren der Fälscherschliche empfohlen. (Rev. intern. falsific. **12**. 145—46. September-Oktober.) WOY.

A. G. Vorderman, *Über Fälschungen des Cajeputöls.* Das für den Handel bestimmte Cajeputöl wird ausschliefslich auf der Insel Boeroe dargestellt, und zwar an der Küste der Bai von Kajeli und an der Nordküste bei Djikomorassa. Die Gewinnung ist höchst primitiv unter Verwendung von Kupferkesseln, das Prod. wird den stark verschuldeten Eingeborenen sofort von chinesischen und arabischen Händlern abgekauft. Die Hauptfälschung wird bereits am ersten Marktplatze, in Macassar, im Grofsen vorgenommen, woselbst bis 47% Petroleum zugesetzt werden, während der Kleinhandel zur Fälschung Kokosöl bevorzugt. Ferner wurden Cajeputöle angetroffen mit hohen Zusätzen von Terpentin, fetten Ölen, PAe., A., Kastoröl. (Rev. intern. falsific. **12**. 146—47. September-Oktober. Java.) WOY.

Fälschung *von Weizenmehl durch Zusatz von Reismehl.* Ein Pariser Mehlhändler hatte Weizenmehl mit 5% Reismehl versetzt u. als reines Weizenmehl verkauft. Er ist wegen Fälschung von Nahrungsmitteln und Verkauf derselben zu 5000 Frcs. Strafe u. Tragung der Kosten verurteilt worden. (Rev. intern. falsific. **12**. 147—51. September-Oktober.) WOY.

G. Ambühl, *Auszug aus dem Jahresberichte über Lebensmitteluntersuchungen im Kanton St. Gallen für 1898.* Unter 4239 untersuchten Proben waren 3954 Nah-

rungsmittel, von denen 754 = 19% beanstandet worden sind. Von 1940 *Milchproben* wurden 93 beanstandet, davon 31 wegen Wasserzusatzes, 17 wegen Entrahmung. Von 124 *Butterproben* wurden 40 beanstandet, davon 19 wegen Unterschiebung von Margarine, 17 wegen Ranzigkeit, 1 wegen Schimmel. Es wird vor der in Zeitungen häufig angebotenen galizischen Landbutter gewarnt. Für *Margarine*, deren volkswirtschaftlicher Wert anerkannt wird, dürfte eine ständige Kontrolle nötig sein, um die Fabrikation minderwertiger Ware zu verhindern. Eine Partie *Sesamöl* gab die Kottonölrk., wie sich herausstellte, waren beide Öle nacheinander mit denselben Säcken geprefst worden. Die 1898er *Olivenöle* zeigen höheren Säuregrad, wie frühere Jahrgänge. Der Zusatz von Mehl zur Wurst hat fast aufgehört. Von 27 Proben amerikanischer Äpfelscheiben waren 15 zinkhaltig.

Von 775 *Weinproben* wurden 254 beanstandet, und zwar 57 wegen Verdünnung und Gallisierens, 84 wegen falscher Bezeichnung, 20 wegen Essigstichs, 36 wegen Weinfehler, je eine wegen zu hohen Gipsgehaltes, Zusatz von Salicylsäure, übermäfsiger Schwefelung, wegen Anwesenheit von H_2S, 49 wegen schlechter Qualität. Vier *Medizinalsüfsweine* erwiesen sich nicht als solche. Eine *Bierprobe* enthielt Salicylsäure. Grüne Vorhänge eines öffentlichen Gebäudes enthielten hohe Mengen Arsen u. waren mit Schweinfurter Grün gefärbt. Mehrfach ist zum Verzinnen ein stark bleihaltiges Zinn genommen worden.

Ein gegen Epilepsie angebotenes Mittel bestand aus Zimmt und rotem Santelholz, ein anderes aus Ziegelmehl mit $^1/_8$ Eisenvitriol. Eine Bleichsoda enthielt Chlorkalk, u. zwar 0,21% wirksames Chlor. Bei Linoleum waren statt Korkmehl Sägespäne genommen. Garantiert säure- u. chlorfreies japanisches Packpapier enthielt so viel Schwefel, dafs das in ihm verpackte Blattgold braune Flecke bekam. (Rev. intern. falsific. **12**. 152—55. September-Oktober. St. Gallen.) WOY.

A. Prager, *Zur Verfälschung von Schweineschmalz mit Baumwollsamenöl.* Bei Beurteilung des Schweineschmalzes ist das Festhalten an Grenzzahlen wenig angebracht. Liegt die Jodzahl des Fettes wenig unter der nach den Vereinbarungen obersten Grenze, tritt dagegen eine der Rkk. nach BECCHI, WELMANS oder mit Salpeters. ein, so liegt Verdacht der Verfälschung vor, welche durch die Phytosterinprobe nachzuweisen ist. Liegt die Jodzahl über der Grenzzahl, so kann das Fett trotzdem als reines Fett zu betrachten sein, sobald keine der genannten Rkk. eintritt, ev. ist auch hier die Phytosterinprobe entscheidend. Vf. empfiehlt die bisher wenig beachtete Salpetersäureprobe als gute Vorprüfung. Man schüttelt das Fett mit dem gleichem Vol. Salpeters., D. 1,37. Eintretende Braunfärbung macht das Schweineschmalz eines Kottonölzusatzes verdächtig. (Z. öffent. Ch. **5**. 416—17. 15/10. [26/7.] Leipzig.) WOY.

Look, *Weinfabrikation in Luxemburg.* Die Luxemburger Weingrofshandlung GREVÉ & Co. bietet für den Grofshandel Rot- und Südweine, die nach erhaltenen Proben Kunstweine schlimmster Art sind. Ein Bordeaux zu 45 Mark für 100 l, verzollt ab Luxemburg, hatte 7,37 g Extrakt u. 0,416 g Mineralstoffe, Turiner Wermutweine 16,74 und 18,60 g Extrakt bei 8,50 und 14,50 g Zucker (als Dextrose), aber nur 0,002 und 0,009 g Phosphors. Portweine, für 60 Pf. das Liter verzollt, also unverzollt für etwa 36 Pf. angeboten, hatten 20,59 und 19,59 g Extrakt bei 8,75 und 7,0 g Zucker. (Z. öffent. Ch. **5**. 417—19. 15/10. [30/9.] Düsseldorf.) WOY.

Medizinische Chemie.

Emil Zdarek, *Chemische Untersuchung des Inhaltes einer Pankreascyste.* Die untersuchte Cystenfl. war farb- u. geruchlos, schwach opaleszierend, reagierte gegen

Lackmuspapier neutral und schmeckte salzig. Nukleoalbumine und Nukleoproteide waren gar nicht, Mucin nur in nicht nennenswerter Menge nachzuweisen; Peptone und Albumosen fehlten. Globuline fanden sich in geringer Menge vor. Die in der Fl. vorhandenen Eiweifskörper bestanden aus Serumalbuminen. Von Enzymen wurde nur ein diastatisches nachgewiesen. Die Zus. der Fl., auf 100 ccm bezogen, war folgende:

Abdampfrückstand	1,0615 g	wasserl. Teil d. Asche	CO_2	0,0132 g
Eiweifs durch Koagulation	0,097 „		Cl	0,4845 „
N nach KJELDAHL	0,027 „		SO_3	0,0035 „
Cholesterin und Fett	0,0051 „		P_2O_5	0,0065 „
Oxalsäure	0,1085 „		K_2O	0,0306 „
Fettsäuren	0,003 „		Na_2O	0,4355 „
Asche	0,8678 „		CaO	0,0050 „
			MgO	Spur

D. der Fl. betrug 1,0075. — In der Fl., der kein Antiseptikum zugesetzt war, trat erst nach 5—6 Tagen Fäulnis auf. (Wien. klin. Wchschr. **12**. 767—68. Lab. f. angew. med. Chem. Wien.) PROSKAUER.

Theodor Panzer, *Chemische Untersuchung einer Hydramniosflüssigkeit.* Die untersuchte Hydramniosfl. war bernsteingelb, leicht getrübt, schwach alkalisch, $D^{19,5}$. 1,00945, und gab mit FEHLING'scher Lsg. minimale Reduktion. 1 l derselben enthielt:

W.	Feste Subst.	Asche	Org. Subst.	Gesamt-N	Harnstoff
988,25	11,746	8,276	3,470	0,448	0,2105

Harnsäure	Koagulierbares Eiweifs	Globuline	Albumine
0,053	2,010	0,083	1,927.

Ferner fanden sich darin: Cholestearin, Seifen und Allantoin; dagegen waren abwesend: Kreatin, Kreatinin, Milchs., Oxals., Harnindikan u. Zucker. Die in 1 l Fl. vorhandene Asche enthielt 8,041 g wasserl. Salze mit:

CO_2	SO_3	Cl	P_2O_5	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
0,564	0,101	3,89	0,022	0,01	0,003	0,173	4,15.

Hinsichtlich einzelner Mineralsubstanzen ähnelt die quantitative Zus. der Hydramniosfl. derjenigen des Blutserums. (Wien. klin. Wchschr. **12**. 768—70. Lab. med. Chemie. Wien.) PROSKAUER.

Hugo Lüthje, *Zwei Beiträge zur Lehre von der Acetonurie.* Man nimmt an, dafs das Erscheinen von Aceton im Harn den Ausdruck einer übermäfsigen Säurebildung im Organismus darstelle. Vf. hat Verss. an Tieren mit Strychnin angestellt; bei Vergiftung damit soll nach MEYER ebenfalls eine Säuerung des Organismus stattfinden. Die Versuchstiere schieden jedoch nach Strychnin-Krämpfen Aceton nicht aus. Das gleiche Resultat ergab die Unters. des Harnes von Epileptikern, so dafs man aus allen diesen Ermittelungen den Schlufs ziehen kann, dafs Aceton nicht bei jeder Säuerung ausgeschieden wird, jedenfalls nicht bei derjenigen Säuerung, die nach Muskelkrämpfen eintritt, und die vielleicht durch die B. von Milchs. bedingt ist. (Centr.Bl. f. inn. Med. **20**. 969—73. Marburg.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

F. Jean, *Die Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten.* Vf. bespricht von den zur Bestimmung des F. von Fetten vorgeschlagenen Methoden diejenigen von LESNEUR und GROLEY, VANDEVYVER, DOWZARD. Über den gleichen Gegenstand hat SPINETTE auf dem internationalen Kongreſs für angewandte Chemie in Brüssel 1894 erschöpfend referiert. Durch dieses Referat angeregt, hat Vf. folgende neue Methode gefunden: Ein Platindraht wird wie zu Lötrohrverss. mit einer Öse versehen, diese, mit einer Fettperle ausgefüllt, 4 Stunden kalt liegen gelassen, dann an eine Thermometerkugel angeschlungen, in ein Becherglas mit dest. W. eingeführt u. der Punkt beobachtet, bei welchem der Fetttropfen in der Öse am Rande durchscheinend zu werden beginnt, ebenso der Punkt, wo er völlig durchsichtig wird. Das Mittel beider Punkte ist der mittlere F. des Fettes. Bleibt die Substanz undurchsichtig, so biegt man das Ende des Platindrahtes in Form einer 8, taucht es in das geschmolzene Fett ein und zieht den Draht nach dem Erstarren des Fettes vorsichtig gerade. Als F. gilt der Punkt, bei welchem das am Drahte hängen gebliebene Fett sich am Draht hinaufzieht und sich auf der Wasseroberfläche ausbreitet. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 331—34. 15/10.) WOY.

E. Pozzi-Escot, *Mikrochemische Analyse.* Vf. giebt eine kurze Übersicht über die Entw. der mikrochemischen Analyse bis auf BEHRENS, beschreibt die allgemeine Methode und Reagenzien dieses neuen, verheiſsungsvollen Zweiges der analytischen Chemie, giebt dann die hauptsächlichsten mikrochemischen Rkk. der Alkalien, des Ammoniaks und des Thalliums. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 303—6 und 334—37. 15/9. und 15/10.) WOY.

Franz Litterscheid u. Karl Feist, *Maſsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure.* Das Verf., welches Ähnlichkeit mit dem von GRÜTZNER (Arch. der Pharm. **237**. 185; C. **99**. I. 1227) veröffentlichten hat, beruht auf der Fällbarkeit des $BaCl_2$ durch gel. Sulfate einerseits und Ammoniumcarbonat andererseits bei Abwesenheit, bezw. vorher erfolgter Entfernung anderer, durch Ammoniumcarbonat bei gleicher Versuchsstellung fällbarer Körper, sowie solcher SS., welche hierbei Ba abscheiden (H_3PO_4, Oxals.) oder dasselbe in Lsg. halten (Weins., Citronens.). Ausführung: Eine vorstehenden Bedingungen entsprechende salzsaure Sulfatlsg. wird kochend mit überschüssiger $BaCl_2$-Lsg. (30,5 g auf 1000 ccm) versetzt. Nach $^1/_2$-stünd. Stehen auf dem Dampfbade fügt man NH_3 bis zur stark alkal. Rk. und genügend Ammoniumcarbonat hinzu, um das überschüssige $BaCl_2$ in für die Titration geeignetes $BaCO_3$ umzuwandeln, u. läſst ca. 10 Min. bei 50—60° stehen. Der Nd. von $BaSO_4$ + $BaCO_3$ wird abfiltriert, ausgewaschen und mit $^1/_{10}$n.-HCl titriert. — Die Sulfate des K, Na, NH_4, Rb, Cs, Li (bei Li genügend W. nehmen, da Li_2CO_3 in W. von 50° erst 1 : 75 löslich), Cu, Zn, Cd, Ni, Co sind nach dieser Methode direkt bestimmbar; Ferrosulfatlsgg. müssen zuvor oxydiert u. von $Fe_2(OH)_6$ durch NH_3 befreit werden. (Arch. der Pharm. **237**. 521—25. 14/10. [1/8.].) V. SODEN.

Henri Lasne, *Nachweis von betrügerischen Zusätzen zu Knochensuperphosphat* Der Nachweis kann auf mikroskopischem oder chemischem Wege erfolgen. Ersterer erfordert eine passende Vorbereitung. Ammoncitrat löst die aufgeschlossene Phosphors., verd. Essigs. die Knochenbestandteile, nicht aber Mineralphosphate. Verd. HCl löst auch die Mineralphosphate, läſst aber die als Gangart vorhandenen Mineralien, sowie die organischen Reste unverändert. Vf. behandelt die zu prüfende Probe zuerst mehrmals mit 3%iger Essigs., dann mit konz. Ammoncitratlsg., die in 100 ccm 40 g Citronens. enthält, und mikroskopiert den ausgewaschenen Rückstand.

Einen Zusatz von Gips erkennt Vf. an den diesen begleitenden Kryställchen von Bariumsulfat. Gewisse Phosphate, so die von Nordfrankreich und Belgien, verraten sich durch die in ihnen vorhandenen Foraminiferen. Bei Algier- u. Tunisphosphaten sind diese schwerer erkenntlich, u. deshalb ist die Herstellung dünner Schnitte erforderlich, dafür zeigen sie reichlich Reste von Gräten u. Fischzähnen. Beide sind auch in Florida- und Carolinaphosphat reichlich vorhanden, in letzterem auch Quarzeinschlüsse. Die Phosphate von Lot, Andalusien u. Nordalgier sind an ihrer Struktur auch in kleinsten Teilen leicht erkenntlich.

Ein Zusatz von präzipitiertem Phosphat läſst sich mikroskopisch nicht feststellen. Ggw. von Muskel- u. Hornsubstanz will nichts besagen, da sie infolge ungenügender Reinigung der Knochen in das Prod. hineingekommen sein können. Dagegen weisen Haare und Hautteile auf Zusatz von Rückständen der Leimfabrikation hin. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 325—31. 15/10.) Woy.

F. W. Küster, *Über die Trennung von Barium, Strontium und Calcium durch gemischte Karbonat- und Sulfatlösungen wechselnder Zusammensetzung.* Vf. macht darauf aufmerksam, daſs Morgan in seiner Arbeit über diesen Gegenstand (S. 348) zu Resultaten gelangt sei, die deshalb zum Teil mit bekannten Thatsachen in Widerspruch stehen, weil der genannte Autor bei der Berechnung der Löslichkeitsprodd. die Hydrolyse vollständig auſser acht gelassen habe. (Z. anorg. Ch. **22**. 161. [Septbr.] Clausthal. Chem. Lab. d. Bergakademie.) Düsterbehn.

H. Neubauer, *Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphats der Analyse.* Bezugnehmend auf die Arbeit von Gooch & Austin (Z. anorg. Ch. **20**. 121; C. **99**. I. 949) hebt Vf. hervor, daſs er bereits vor einigen Jahren (Z. anorg. Ch. **2**. 45—50. **4**. 251—66. **10**. 60—65; Z. f. angew. Ch. **1896**. 435—40; C. **92**. II. 629. **93**. II. 494. **95**. II. 908. **96**. II. 449) diesen Gegenstand weit erschöpfender behandelt habe, was den genannten Autoren unbekannt geblieben sei. (Vergl. nachst. Ref.) (Z. anorg. Ch. **22**. 162. 28/10. [August.] Breslau. Agrikulturchem. Versuchsstation.) Düsterbehn.

F. A. Gooch und **Martha Austin**, *Die Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumphosphats der Analyse.* Vff. bedauern, die Arbeiten Neubauer's über den gleichen Gegenstand übersehen zu haben (vgl. vorst. Ref.) u. räumen letztgenanntem Autor die volle Priorität ein, die Wirkung von Ammoniumsalzen und NH_3 auf die Zus. des bei der Bestimmung der Phosphors. ausfallenden Magnesiumsalzes nachgewiesen zu haben. Andererseits machen die Vff. darauf aufmerksam, daſs ihre Unterss. sich nicht nur mit der Bestimmung der Phosphors. in Form von Magnesiumsalz, sondern auch umgekehrt mit den Bedingungen, unter denen Mg als Phosphat bestimmt werden kann, beschäftigt hätten. (Z. anorg. Ch. **22**. 163. 28/10. New-Haven. The Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) Düsterbehn.

Werner Cronquist, *Über die vorbereitende Untersuchung von Thonen.* Die chemische Unters. erfolgt durch Kochen der lufttrockenen Probe mit Salzsäure von D. 1,12, bis der im Thon enthaltene Sand farblos ist, Filtrieren und Kochen des Rückstandes mit Natriumcarbonatlsg. Der Sand bleibt ungelöst. Sein Gehalt beträgt 47—72%, ohne daſs die Brauchbarkeit für die Ziegelfabrikation beeinträchtigt wird. Wichtiger sind die mechanischen Proben auf Schwinden und Festigkeit. Für letztere Probe stellt man aus dem zu untersuchenden Thone und aus Normalthonen Tiegel her, die gleichzeitig getrocknet und gebrannt werden. Dann füllt man in die Tiegel so lange Schrot, bis der Tiegel birst, u. stellt das Gewicht der hierzu nötigen Menge Schrot fest. (Teknisk Tidskrift. Stockholm; Österr. Z. Berg-Hütt. **47**. 522 bis 523.) Bodländer.

J. Girard, *Die Bestimmung des auf versilberte Kupfergegenstände aufgebrachten Silbers.* Legt man einen vorher sorgfältig zu reinigenden versilberten Gegenstand aus Kupfer in ein Gemisch von etwa 9 Voll. Schwefels. und 1 Vol. Salpeters., so löst sich der Silberbezug rasch auf, ohne daſs das Kupfer angegriffen wird. Die Schwefelsäuremenge kann von 7—12 Voll. variieren. Das Kupfer wird dann mit W. tüchtig abgespült, getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust gegen das ursprüngliche Gewicht giebt die vorhandene Menge Silber. Das Silber kann aus dem Säuregemisch nach etwa 5—6facher Verd. desselben als AgCl gewonnen werden. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 342—43. 15/10.) Woy.

L. Cuniasse, *Über die Einwirkung starker Natronlauge auf Methylacetat bei Gegenwart von Methylalkohol und Aceton.* Schüttelt man Methylacetat mit Natronlauge, D. 1,3, so wird es teilweise zersetzt, so daſs sich nur ein Teil desselben abscheidet, dagegen wird es in methylalkoh. Lsg. durch die Lauge völlig zersetzt, so daſs sich nichts abscheidet. In Methylalkohol gelöstes Aceton ist in Lauge obiger Stärke unl. u. scheidet sich ab. Bei Ggw. von Aceton wird aber auch Methylacetat in methylalkoh. Lsg. durch die Lauge nicht mehr angegriffen und scheidet sich unverändert mit dem Aceton zusammen ab. Hieraus erklärt sich, daſs die Prüfung von denaturiertem A. auf Aceton durch gleichzeitige Anwesenheit von Methylacetat zu falschen Ergebnissen führt. (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 346—47. 15/10.) Woy.

Ludwig Ilosvay von Nagy Ilosva, *Über die Bereitung ammoniakalischer Cuprolösung mit Hydroxylamin zum Nachweis des Acetylens.* Die von Lossen (Liebig's Ann. Suppl. **6**. 236) gemachte Beobachtung, daſs Hydroxylamin ammoniakal. Cuprisulfatlsgg. reduziert, benutzte der Vf. zur Herstellung von Reagenzien, welche auch geringe Mengen *Acetylen* — z. B. im Leuchtgas — in Form eines leuchtend roten Nd. nachweisen. Für diesen Zweck geeignet sind Lsgg., welche in 50 ccm enthalten: 0,75 g $CuCl_2 + 3H_2O$, 1,5 g NH_4Cl, 3 ccm 20—21%ig. Ammoniak, 2,5 g salzsaures Hydroxylamin oder 1 g $CuN_2O_6 + 5H_2O$, 4 ccm Ammoniak, 3 g salzsaures Hydroxylamin oder 1 g $CuSO_4 + 5H_2O$, 4 ccm Ammoniak und 3 g salzsaures Hydroxylamin. — Bei der Herstellung der Reagenzien entweicht Stickstoff, gelegentlich auch Stickoxyd, jedoch kein Stickoxydul. — Die Haltbarkeit der Lsgg. ist nicht groſs, bereits am vierten Tage beginnt ihre Empfindlichkeit abzunehmen. (Ber. Dtsch. chem. **32**. 2697—99. 23/10. [2/10.].) Stelzner.

Alex. Leys, *Die Alkalichromate als konservierender Zusatz zur Milch; ihr Nachweis.* Neben Formaldehyd soll nach Vf. der Handelsmilch Kaliumchromat, allerdings in minimalster Menge, behufs Haltbarmachung zugesetzt werden. Durch die Färbung allein läſst sich der Zusatz nicht immer sofort bemerken. Zum Nachweis des Chromats verdampft man 100—150 ccm Milch, verascht den Rückstand und erhält, falls Chromat zugesetzt war, eine leicht gefärbte Asche, welche, in Schwefels. aufgenommen, eine gelblichrote Lsg. giebt. Auch beobachtet man beim Erw. das Auftreten der roten Dämpfe von Chlorchroms., welche der Einw. der Chroms. auf das NaCl der Milch ihre Entstehung verdanken. Milchaschen, welche chromathaltig sind, liefern, mit wenig W. aufgenommen, und filtriert ein gelbes Filtrat, das gel. Chromat läſst sich durch Entfärbung von Indigo nach dem Zusatz konz. Salzs. oder durch eine Lsg. von Anilin mit Handelstoluidin in Essigs. oder durch die Überchroms.-Rk. mit H_2O_2 identifizieren. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 337—40. 15/10.) Proskauer.

Ed. Schaer, *Bemerkungen über die Anwendung von Chloralhydrat bei Alkaloidbestimmungen.* Die von Lenz (Z. anal. Ch. **38**. 151; C. **99**. I. 947) bei Alkaloidbestimmungen in Chinarinden angewandte konz. Chloralhydratlsg. wird sich in allen Fällen empfehlen, wenn Pflanzenbasen in Drogen mit gleichzeitig höherem Gehalt

an Harzen, äther. Ölen, Milchsäften, Gummiharzen zu bestimmen sind. In Fällen, wo reichliche Mengen von Pflanzenfetten und Wachsen die Basen einhüllen, würde eine konz. alkoh. Chloralalkoholatlsg. in Betracht kommen. Bei Kautschuk u. Guttapercha dagegen versagt Chloralhydrat. Vf.'s Schüler MAUCH hat dargethan, daſs die wss. Chloralhydratlsg. die einzige Fl. ist, welche nicht nur die freien Basen, sondern auch ihre Salze mit gleich groſser Leichtigkeit ohne Veränderung auflöst. Die freien Pflanzenbasen führen nach demselben Autor in der Chloralhydratlsg. beim Erwärmen häufig zur Abspaltung von Chlf. u. B. des ameisensauren Alkaloidsalzes. Die wss. Lsgg. der Alkaloide in Chloralhydrat zeichnen sich durch groſse Haltbarkeit aus. (Z. anal. Ch. **38**. 469—72. August [Juli]. Pharm. Institut der Univ. Straſsburg.) WOY.

Otto Pfeiffer, *Bestimmung des Benzoldampfes im Leuchtgas*. Die volumetrische Gasanalyse giebt über die Gliederung der schweren KW-stoffe im Leuchtgas, deren Kenntnis für die Bewertung des Gases im Hinblick auf seine Gebrauchsfähigkeit sehr wichtig ist, keinen Aufschluſs. Es kommen das Äthylen und Bzl. in Betracht, an die sich die entsprech. verwandten Körper (Homologe) anreihen; in erster Linie ist die quantitative Trennung des Äthylens u. Bzls. schon oft versucht worden, ohne zu praktischen Ergebnissen geführt zu haben. Am sichersten gelingt dieselbe noch nach dem Verf. von HARBECK und LUNGE (Z. anorg. Ch. **16**. 26; C. **98**. I. 479.) Vf. verwendet zur Nitrierung und Messung des Gases einen 3—4 l fassenden, genau ausgemessenen Scheidetrichter, den er mit dem Gase füllt, indem er letzteres durch den umgekehrt aufgestellten Trichter so lange durchleitet, bis alle Luft verdrängt ist. Das Nitratgemisch (10 ccm) wird bei gleicher Stellung durch die Abfluſsrohre in den Trichter gegossen. Sobald sich die Absorption der schweren KW-stoffe vollzogen hat, werden 100 ccm W. eingefüllt und geschüttelt. Die Fl. wird mit Soda von der S. befreit; nachdem man sie in einen $^1/_2$ l fassenden Schütteltrichter übergefüllt hat, wird hier ausgeäthert, bis die Färbung des W. verschwunden ist. Die äth. Auszüge werden abdestilliert, der ölige Rückstand mit wenig absol. Ä. aufgenommen, durch einen kleinen Trichter mit Wattepfropfen und darauf geschichteter frisch calcinierter Soda in ein tariertes Gläschen filtriert, das Filter mit absolutem Ä. nachgewaschen, der Ä. verdunstet, das Gefäſs im Schwefelsäureexsikkator getrocknet u. schlieſslich mit dem Dinitrobzl. gewogen. Nach einer vom Vf. gegebenen Formel wird das Gewicht des Dinitrobzl. in Vol.-% Benzoldampf umgerechnet.

Vf. giebt ferner eine Berechnungsmethode des Benzoldampfes aus Gesamtanalyse u. D. des Gasgemenges an, welche seiner Ansicht nach zur Ergänzung der analytischen Befunde für laufende Unterss. genügt. Ist *s* die D. der gesamten schweren KW-stoffe (C_nH_m) des Gases, S. diejenige des ganzen Gasgemenges, so ist:

$$s - 100S - (CO\cdot 0{,}9671 + CH_4\cdot 0{,}5530 + H\cdot 0{,}0692 + N\cdot 0{,}9701 + CO_2\cdot 1{,}5197)\,\frac{1}{C_nH_m},$$

wobei unter den Typen CO etc. die Gasbestandteile in Vol.-% zu verstehen sind. Die Mengen von Äthylen u. Bzl. in Gemischen verhalten sich umgekehrt zu einander, wie die Differenzen ihrer DD. gegen diejenige (*s*) des Gemisches:

$$C_2H_4 : \text{Bzl.} = (2{,}7041 - s) : (s - 0{,}9674).$$

Kennt man also noch das Gesamtvol. *v* der schweren KW-stoffe C_nH_m, so berechnet sich der %-Gehalt des Gases an Benzoldampf nach dem Ansatz: in $(2{,}7041 - s) + (s - 0{,}9674)$ vol. C_nH_m sind $(s - 0{,}9674)$ Vol. Bzl. enthalten, somit in:

$$v \text{ Vol. } C_nH_m = \frac{(s - 0{,}9674)\,v}{(2{,}7041 - s) + (s - 0{,}9674)} = \frac{(s - 0{,}9674)\,v}{1{,}7367} \text{ Bzl.}$$

Die Menge Äthylen ergiebt sich aus der Differenz des Benzoldampfes gegen die gesamten schweren KW-stoffe. (J. f. Gasbel. **42.** 697—701. 14/10. [September.] Magdeburg.) PROSKAUER.

G. Possetto, *Rasche Bestimmung von Zucker in Fettsubstanzen.* Vf. empfiehlt folgendes von ihm vielfach erprobte Verf.: 10 g des mit Zucker verfälschten Fettes, wie z. B. von Degras, werden, auf Pergamentpapier genau abgewogen, mittels sd. Wasser vorsichtig in ein mit einer Marke versehenes 250 ccm Kölbchen gespült, gut durchgeschüttelt, kurze Zeit auf dem Wasserbade absetzen gelassen, dann wieder durchgeschüttelt u. so lange stehen gelassen, bis die oben schwimmende klare Fettschicht sich deutlich von der wss. Schicht abhebt. Man füllt dann mit W. genau bis zur Marke auf, schüttelt zum dritten Male durch, läfst wieder absetzen, spritzt durch eine rasche, heftige Bewegung des Kölbchens den Hauptteil des völlig klaren Fettes heraus, filtriert u. bestimmt dann in dem Filtrat, von dem höchstens 50 ccm aufgefangen werden, in gewöhnlicher Weise den Gehalt an Zucker. Bezeichnet *n* die Zahl der zur Entfärbung von 10 ccm FEHLING'scher Lsg. verbrauchten Kubikzentimeter obiger Zuckerlsg., so beträgt der Prozentgehalt des im untersuchten Degras enthaltenen Zuckers $= \frac{125}{n}$. — Wie im Degras, läfst sich auch in Schokolade, Waffeln etc. auf ähnliche Weise ihr Zuckergehalt ermitteln. Zur Inversion des Rohrzuckers werden 5 g der gepulverten Substanz mit 50 ccm destilliertem W. u. 5 ccm HCl, D. 1,188, 15 Minuten auf dem Wasserbade bei 65—70° erwärmt, in ein 250 ccm Kölbchen gespült, in dem sich schon 100 ccm 5%ig. KOH befinden, mit W. bis zur Marke angefüllt, tüchtig durchgeschüttelt, abfiltriert u. in 50 ccm des Filtrats nach der gewöhnlichen Methode der Glukosegehalt bestimmt. Ist *n* die Zahl der zur Entfärbung von 10 ccm FEHLING'scher Lsg. verbrauchten Kubikzentimeter, so berechnet sich der Prozentgehalt an Saccharose in der untersuchten Substanz nach dem Schema: $\frac{0,05 \times 250 \times 20}{n} \times 0,95 = \frac{237,5}{n}$. (Giorn. Farm. Chim. **49.** 433—35. Okt.) ROTH.

A. Ruffin, *Zur Untersuchung von Kakaobutter und Nachweis ihrer Verfälschungen.* Die Bestimmung des F. genügt allein nicht, um die Reinheit einer Kakaobutter beurteilen zu können, da durch kombinierte Zusätze von tierischen Fetten u. Pflanzenölen, namentlich aber durch Zusatz ausgeprefster Kokosbutter der F. nicht verändert wird. Verfälschungen sind aber sicher nachweisbar durch Heranziehung der D., Refraktometeranzeige, Jodzahl, HEHNER'sche Zahl, Verseifungszahl, F. der Fettss. (Ann. Chim. anal. appl. **4.** 344—45. 15/10.) WOY.

H. Timpe, *Die analytischen Methoden der Milchuntersuchung und ein neues Verfahren zur gleichzeitigen Untersuchung auf Trockensubstanz, Fett und Asche.* Für die gewichtsanalytische Bestimmung der Trockensubstanz von Milch haben die Sandmethode und die ADAM'sche Papiermethode ausgedehntere Anwendung erlangt. Vf. tadelt an der Sandmethode die Möglichkeit, dafs beim Zerreiben der Sandmasse feine Partikelchen unbemerkt verspritzen können, ferner die eingetrocknete Masse dem Trockengefäfse so fest anhaftet, dafs sie nur schwierig und unter grofsem Zeitverlust genau herausgebracht werden kann.

Bei der Papiermethode liegt eine Fehlerquelle in der Fähigkeit der Cellulose, sobald das Papier aus einer gröfseren Milchmenge Fl. aufsaugen kann, mehr Fett aufzunehmen, als der Durchschnittsprobe entspricht, also Fett zu absorbieren. Ferner braucht das Papier zu völligem Trocknen recht lange Zeit.

Nach dem neuen Verf. des Vf.'s wird ein GOOCH-Tiegel von 45 mm Höhe und 40 mm gröfster Weite mit feinfaserigem Asbest bis zu etwa 1 cm vom Rande entfernt, mäfsig fest gestopft, geglüht, gewogen, etwa 5 ccm Milch aufgetröpfelt u. zur

Vermeidung von Verdunstung möglichst schnell gewogen. Durch 4—5stündiges Trocknen in einem Trockenschrank bei 100—102° wird Gewichtskonstanz erreicht, man wägt, extrahiert den Tiegel in einem SOXHLET'schen App. u. verascht schließlich den Tiegelrückstand. Die Extraktion ist nach 8—10maligem Durchgehen des Ä. vollständig. Der Tiegel ist 2—3mal zu benutzen, ist dann aber zur Fortschaffung der sich sonst anhäufenden Salze mit HCl u. h. W. auszuwaschen. Die Werte für Trockensubstanz, Fett und Asche stimmen mit den nach den übrigen Methoden erhaltenen, als auch unter sich vollkommen überein. (Z. öffent. Ch. 5. 413—16. 15/10. [23/6.] Leipzig.) WOY.

Robert Clauser, *Über Neuerungen in der Indigoanalyse.* Von den zur Bestimmung des Indigos vorgeschlagenen Methoden geben die Oxydationsmethoden auch andere oxydierbare Substanzen als Indigo an, durch die Extraktionsmethoden erhält man meist zu wenig Indigo, da sich dieser bei der notwendigen Anwendung hochsdd. Lösungsmittel schon etwas zersetzt. Die Verff., mit Hilfe von Küpen den Indigogehalt zu bestimmen, sind wenig zuverlässig, dabei langwierig. Vf. hat die SCHNEIDER'sche Extraktionsmethode mit Naphtalin so modifiziert, daſs sie rasch u. sicher ausführbar ist.

0,3 g eines besseren, 0,5 g eines schlechteren Indigos werden, mit 2—3 g ausgeglühten Quarzsandes gemischt, in eine kleine SOXHLET-Hülse von 1 cm Durchmesser und 5 cm Länge gefüllt und mit Asbest oder Glaswolle bedeckt. Auf eine Eprouvette von 4,7 cm Weite und 17—18 cm Länge wird durch einen Stopfen ein Glasrohr als Kühler aufgesetzt, das zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen wird und etwa 1 cm oberhalb der Verjüngung zwei sich gegenüber stehende, nach innen eingestülpte Öffnungen hat. Durch diese wird ein Draht gezogen, an welchen die Papierhülse befestigt wird, so daſs die Spitze des Rohres in sie hineinragt. In der Eprouvette werden 30—40 g Naphtalin geschmolzen, Rohr und Hülse so eingebracht, daſs letztere nicht weniger als 2 cm von Naphtalin entfernt bleibt. Man erhitzt die zweckmäſsig mit einem Blechmantel umgebene Eprouvette über einer ausgeschnittenen Asbestplatte und extrahiert, bis das abtropfende Naphtalin nicht mehr blau gefärbt ist, höchstens aber 3 Stunden. Man läſst erkalten, entfernt Rohr mit Hülse, schmilzt das Naphtalin auf einem Wasserbade und taucht einen unten spiralig gedrehten Kupferdraht in die geschmolzene Masse, läſst wieder völlig erstarren, bringt dann das Glas einige Augenblicke in ein sd. Wasserbad, so daſs das Naphtalin eben an der Glaswand schmilzt, und hebt den Kuchen heraus.

Auf einen 300 ccm fassenden Kochkolben mit seitlich angeschmolzenem, nach oben gebogenem Glasrohr wird ein Filterrohr von schwer schmelzbarem Glase aufgesetzt. Dieses Rohr hat eine kugelige Erweiterung, die mit ausgeglühtem Asbest gefüllt wird. Auf das Glasrohr kommt wieder der verjüngte Teil eines Glasgefäſses von der Form eines SOXHLET'schen Extraktionsapp. ohne inneren Boden. Dieses Gefäſs trägt einen Kühler, ein seitlich angeschmolzenes, nach unten gebogenes Rohr wird mit dem aufwärts gebogenen Rohre des Siedekolbens bei gut aufeinander passenden Schnittflächen durch Kautschuk verbunden. In das oberste Gefäſs wird der Naphtalinkuchen eingesetzt, der Siedekolben mit 150 ccm trockenem Äther gefüllt, die Eprouvette mit 50 ccm Ä. ausgespült, das Ganze an einen Rückfluſskühler angeschlossen und etwa $^1/_4$ Stunde extrahiert. Das sich schnell lösende Naphtalin geht in den Siedekolben, das Indigotin wird im Asbest zurückgehalten. Das Asbestrohr wird bei 100° getrocknet, gewogen, der Indigo in einem raschen Luftstrom durch Erhitzen aus der Kugel sublimiert, das Rohr nach der völligen Verjagung des Indigos wieder gewogen, wodurch man als Differenz beider Wägungen das vorhandene Indigotin erhält. Die gesamte Dauer der Bestimmung beträgt 5—6 Stunden.

Anhangsweise wird erwähnt, daſs bei den Vergleichsfärbungen der Indigoprobe

mittels Hydrosulfitküpe ein vorheriges schwaches Chlorieren der Faser durch 0,3 bis 0,4‰ Chlorkalklsg. während 5—10 Minuten eine quantitative Aufnahme des Indigos aus der Küpe bewirkt und somit in tinktorialer Beziehung zuverlässige Resultate ergiebt. (Österr. Chemiker-Ztg. **2.** 521—23. 15/10. Lab. für chem. Technologie organischer Stoffe an der k. k. techn. Hochschule in Wien.) WOY.

Bibliographie.

Charabot, E., Dupont, J., et Pillet, L., Les Huiles essentielles et leurs principaux constituants. Avec préface de E. GRIMAUX. Paris 1899. gr. in-8. XII et 1004 pg. av. figures. Mark 16,80.

Frécaut, J., Analyse chimique des Sels dissous. Paris 1899. 8. Mark 2,30.

Graetz, L., Die Elektrizität und ihre Anwendungen. 8., vielfach umgearbeitete und vermehrte Auflage. Stuttgart 1899. 8. Mit zahlreichen Abbildungen. Mark 7.

Hardin, W. L., Liquefaction of Gases. New-York 1899. 8. VIII and 250 pg. cloth. Mark 7,50.

Lengfeld, F., Inorganic chemical Preparations. New-York 1899. 8. XVIII and 55 pg. Mark 2.

Nikitinski, J., Die Stärkeproduktion aus Kartoffeln, Weizen, Mais und Reis. St. Petersburg 1899. 8. Mit Abbildungen. — In russischer Sprache. Mark 8.

Wiesengrund, B., Die Elektrizität, ihre Erzeugung, praktische Verwendung und Messung. 4. Auflage, teilweise bearbeitet von RUSSNER. Frankfurt a. M. 1899. gr. 8. 80 SS. mit 54 Abbildungen. Mark 1.

Woy, R., Rechenknecht für Chemiker. (Tabelle der Atomgewichte und Vielfachen derselben. Molekulargewichte der hauptsächlichsten Atomgruppen und anorganischen Verbindungen, Faktorentabelle zur Berechnung von Analysen und Umrechnung von Verbindungen etc. mit fünfstelligen Logarithmen für alle Daten und Faktoren.) Breslau 1899. Schmal 4. Auf starkem Karton gedruckt und lackiert. Gebunden. Mark 8.

Wüllner, A., Lehrbuch der Experimentalphysik. 5., vielfach umgearbeitete u. verbesserte Auflage. Band IV: Die Lehre von der Strahlung. Halbband 2: Theoretische Optik. Leipzig 1899. gr. 8. SS. XII und 513—1042 mit 3 Tafeln (1 koloriert) und 152 Holzschnitten. Mark 7.
Band IV, jetzt vollständig, 1054 SS. mit 3 Tafeln (1 koloriert) und 30 Holzschnitten. Mark 14. — Das ganze Werk, jetzt vollständig in 4 Bänden, 1895 bis 1899. 1012, 946, 1414 u. 1054 SS. mit 3 Tafeln (1 koloriert) u. 1093 Holzschnitten. Mark 56.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Trockenvorrichtungen. **Rudolph Bergreen**, Roitzsch b. Bitterfeld, *Zuführungsvorrichtung für Schnitzeltrockenvorrichtungen.* (Patentbl. **20.** 749. DRP. 104089. 29/11. 98.)

Theodor Bremer, Beckum-Ennigerloh, *Trockenvorrichtung mit schrägen Rutschflächen.* (Patentbl. **20.** 788. DRP. 104618. 3/8. 98.)

A. Laackmann, Itzehoe, *Tellertrockner.* (Patentbl. **20.** 788. DRP. 104741. 8/1. 99.)

Filter. **Max Zahn**, Artern, *Verfahren und Vorrichtung zum Auslaugen von Niederschlägen in Filterpressen.* Der Nd. wird vor seinem Auslaugen durch plötzliche, stoßweise Einw. komprimierter Luft oder eines anderen komprimierten Gases

gleichmäfsig verdichtet u. homogen gemacht, zu dem Zwecke, ein besseres Auslaugen mittels Verdrängungsfl. zu erreichen. (Patentbl. **20.** 782. DRP. 103054. 25/6. 97.)

Hermann Keil, Cöthen i. A., *Stehende, nach dem Gegenstromprinzip arbeitende Schnitzelpresse.* Patentbl. **20.** 750. DRP. 103996. 21/7. 98.)

Claafsen & Co., Beuthen, O.-S., *Filter.* Der Filterkörper für Gase u. Fll. wird aus Hirnholzstücken geeigneter weicher Hölzer hergestellt. Die zu filtrierenden Fll., bezw. die zu filtrierenden Gase werden in der Längsrichtung der Faser durch diesen Filterkörper hindurchgeführt. Für die Herstellung dieser Platten werden Holzstämme benutzt, welche in der Längsrichtung so aufgesprungen sind, dafs diese Sprünge zwei aufeinander senkrechte Durchmesser darstellen, durch welche der Stamm gewissermafsen in vier Quadranten zerlegt ist. Aus einem solchen Stammquadranten werden cylindrisch geformte Stücke, die nun den eigentlichen Filterkörper bilden, herausgeschnitten. Dieselben werden an ihrer ganzen cylindrischen Umfläche mit geeigneten Umhüllungen versehen, wobei etwa zwischen Holz und Umhüllung vorhandene Zwischenräume mit irgend einer plastischen Masse ausgegossen werden, um eine möglichst vollständige Dichtung zu bewirken. Die zu filtrierenden Gase, bezw. Fll. werden vermittelst Druck oder Vakuum, oder einer geeigneten Kombination von beiden durch die auf diese Weise hergestellten Filterkörper hindurchgeführt. (Patentbl. **20.** 773. DRP. 104623. 27/8. 98.)

Wasser- und Abwässerreinigung. **Wilh. Bruch**, Wiesbaden, *Apparat zum Filtrieren von Schlammwässern mittels endlosen Filtertuches.* Der Schlamm aus Abwässern soll vermittelst endlosen Filtertuches zum gröfsten Teile von Wasser befreit werden, ohne dafs der Schlamm in seitlicher Richtung vom Filtertuch abzufliefsen vermag. Zu diesem Zwecke wird der Schlamm auf das Filtertuch, welches über die Öffnung eines evakuierten Behälters hinweggeführt wird, aufgeschüttet, und zwar ist die obere Wandung dieses Behälters mit einer Einsattelung versehen, an welche das Filtertuch durch Rollen angeschmiegt wird, so dafs ein trichterförmiger Raum entsteht, in welchen der Schlamm durch ein Rohr eingeführt wird. Das Filtertuch führt den entwässerten Schlamm einer Abfuhrstelle zu und bewegt sich dann auf mehreren Rollen unter dem Behälter hinweg wieder der Filtrierstelle zu, wobei dasselbe unterwegs durch Abstreicher und Spülvorrichtungen von anhaftenden Schlammteilen gereinigt wird. (Patentbl. **20.** 728. DRP. 104378. 5/11. 97.)

Carl Salzberger, Burgsteinfurt i. W., *Apparat zum Entfernen von Sand u. s. w. aus Wasser.* Der Filtrierapp. soll Schlamm und Sand aus W. zurückhalten, wobei die Reinigung des App. vor sich gehen kann, ohne dafs der Betrieb der Anlage unterbrochen zu werden braucht. Um dies zu erreichen, sind um eine hohle Achse, welche gleichzeitig mit dem Ableitungsrohr für das gereinigte W. verbunden ist, zwei oder mehrere mit Filtermaterial gefüllte Behälter radial und drehbar angeordnet, welche sowohl nach aufsen, als auch gegen die hohle Achse hin durch Siebe abgeschlossen sind. Bei seiner Verwendung wird der App. mit seinen unteren Behältern, nachdem der denselben nach aufsen abdeckende Blechschieber entfernt ist, in das W. gebracht, so dafs auch die Achse unter W. liegt. Das W. tritt durch das äufsere Sieb ein, durchdringt das Filtermaterial und wird durch die hohle Achse und Ableitungsrohr seiner Verwendungsstelle zugeführt. Soll der in Gebrauch befindliche Behälter gereinigt werden, so wird nach Entfernung des den bisher unbenutzten oberen Filtrierbehälter nach innen zu abschliefsenden Deckels und nach Entfernung des Blechschiebers der ganze App. um 180° gedreht, so dafs jetzt der bisher obere Behälter im Betrieb ist, während der andere mit neuem Filtermaterial gefüllt werden kann. (Patentbl. **20.** 728. DRP. 104379. 9/7. 98.)

Desinfektion. **Theodore Young Kinne**, Paterson, Passaic, New-Jersey, V. St. A., *Sterilisiervorrichtung.* Im Inneren eines domartigen, auseinander klappbaren Behälters stehen auf einer Metallplatte, gehalten durch die Öffnungen zweier Gitterrahmen, die zu sterilisierenden Salbentuben, Verbandstoffbüchsen oder dgl. Die Platte u. der obere Rahmen sind mit den Polen einer Elektrizitätsquelle in leitender Verb. Der wohlverschlossene Behälter wird zuerst von unten her bis auf etwa 45° erhitzt; nach Abstellung der Wärmequelle wird dann ein elektrischer Strom durch die Tuben geschickt

Die Sterilisierung ihres Inhaltes ist dadurch in etwa zehn Minuten vollendet. (Patentbl. **20.** 759. DRP. 104572. 16/8. 98.)

Eugène Fournier, Paris, *Desinfektionsmittel.* Das Desinfektionsmittel besteht aus 3 Tln. Formaldehyd, 1 Tle. Aceton und 1 Tle. 90%ig. Alkohol, oder aus 3 Tln. Formaldehyd und 2 Tln. Aceton. Diese Gemische werden unter einem Drucke von etwa 3 oder 4 Atmosphären verdampft. Die desinfizierende Wirkung des Formaldehyds wird durch den Acetonzusatz erhöht, was wahrscheinlich darauf beruht, daſs Aceton die Fähigkeit besitzt, durchlässige Stoffe zu durchdringen, u. daſs es in jeder Menge in W. löslich ist. Die Mischung ist auſserdem im stande, Insekten zu vernichten, was insbesondere bei der Wohnzimmerdesinfektion von Wert ist. (Patentbl. **20.** 777. DRP. 104989. 20/1. 98.)

Gesundheitspflege. **Gustav Preyer**, Köln a. Rh., *Maschine zur gleichzeitigen Herstellung einer gröſseren Anzahl Pastillen.* (Patentbl. **20.** 718. DRP. 104224. 9/6. 97.)

Wilh. Jul. Teufel, Stuttgart, *Verfahren zur Herstellung von blutstillendem Verbandmaterial, wie Gaze, Mulle Gespinste etc. aus Penghawar-Djambi.* Aus Baumwolle, Schafwolle, Mooswolle, Torfwolle, Indiafaser, Seide oder dergl. wird ein Faden gesponnen und diesem Penghawar-Djambi während des Spinnens beigemischt, oder aber beide Faserarten werden vorher gemischt u. dann gemeinsam versponnen. Aus diesen Fäden werden nun Gewebe oder Gespinste hergestellt. Man kann auch so verfahren, daſs man Penghawar-Djambi durch Einweben oder Einkämmen mit einem beliebigen Hilfsmaterial, etwa einem solchen der oben erwähnten Art, haltbar verbindet. Diese Penghawar-Djambi haltigen Stoffe, welche unter Umständen sterilisiert sein können, sollen bei stärkeren Blutungen als blutstillende Verbandmittel Verwendung finden. (Patentbl. **20.** 718. DRP. 104630. 26/3. 98.)

H. A. Krause, Zittau i. S., *Verfahren zur Herstellung eines salbenartigen Präparates, welches die wirksamen Bestandteile der Birkenblätter und des Johanniskrautes enthält.* Die noch halb geschlossenen, jungen Birkenblätter werden mit Alkohol ausgelaugt; nach 8 Tagen wird der A. abgepreſst. Dieser dunkelgrün gefärbte, harzartige Auszug besitzt den aromatischen Geruch der Birke u. enthält alle wirksamen Bestandteile der Blätter. Das während der Blütezeit gesammelte, frisch zerschnittene Johanniskraut wird mit einem Gemisch aus Wollfett und Öl bei etwa 40° digeriert und nach 3 Wochen ausgepreſst. Der zähflüssige, rotbraune Auszug enthält infolge der Neigung des Wollfettes zu wasserhaltigen Fll. sämtliche wirksamen Bestandteile des Saftes des Johanniskrautes. Gleiche Teile beider Extrakte werden gemischt und dann wird der A. abgetrieben. Es entsteht so ein braungrünes, salbenartiges Präparat, welches bei Brandwunden, rauher Haut und dergl. oder aber zu Einbalsamierungen verwendet werden soll. (Patentbl. **20.** 718. DRP. 104631. 13/11. 98.)

Elektrochemie. **Corydon L. Wilson, Charles Muma, John W. Unger, Henry Schneckloth, Amos P. Brosius** und **Joseph C. Kuchel**, Holstein, City of Ida, Jowa, V. St. A., *Elektrischer Schmelzofen, insbesondere zur Darstellung von Calciumcarbid.* Um eine gleichmäſsige u. dabei selbstthätige Zuführung der Rohmaterialien zu ermöglichen, werden aus der Rohmasse (Kohle u. Kalk) cylindrische Formstücke gebildet u. durch schräg nach unten gerichtete Rohre, die mit der Stromleitung verbunden sind, derartig in den Ofen eingeführt, daſs die Formstücke durch ihre Schwere nach unten rutschen und sich mit ihren Enden, zwischen denen der elektrische Lichtbogen spielt, stets berühren. (Patentbl. **20.** 760. DRP. 103587. 29/3. 98.)

Amédée Sébillot, Paris, *Elektrischer Ofen zur Darstellung von Carbiden, Schmelzung von Metallen und dergl. mit innerem, die Beschickung enthaltendem, von auſsen heizbarem Schacht.* Der der Abnutzung stark ausgesetzte Schacht besteht aus Metall u. ist in dem Ofen derartig angeordnet, daſs er im Bedarfsfalle leicht herausgenommen und durch einen neuen ersetzt werden kann. (Patentbl. **20.** 760. DRP. 104108. 19/10. 98.)

W. Hentschel, Seiffersdorf, Kreis Freystadt, und **P. W. Hoffmann**, Ludwigshafen a. Rh., *Elektrolytische Gewinnung von Zink.* Der mit unl. Anode arbeitenden Fällungszelle für die Zinklg. wird eine Zelle mit Eisenanode vorgeschaltet, in deren

Kathodenraum das in der Zinkfällungszelle entwickelte Chlor, um hier depolarisierend zu wirken, geleitet wird. (Patentbl. **20**. 760. DRP. 104110. 2/11. 98.)

Quintin Marino, Brüssel, *Verfahren zur Herstellung elektrolytischer Bäder.* Zwecks Beseitigung von durch Depolarisationswirkungen an den Elektroden hervorgerufenen Stromverlusten wird als Lösungsmittel für die Metallsalze statt W. oder W. mit einem geringen Zusatz von Glycerin ausschliefslich reines Glycerin benutzt, wobei die Metallsalze direkt in dem Glycerin aufgelöst werden, falls sie darin l. sind, oder aber, falls sie darin schwer oder gar nicht l. sind, vorerst in anderen Lösungsmitteln, wie A., Ätzkali, anorganischen oder organischen SS. aufgelöst und dann erst mit Glycerin vermengt werden. (Patentbl. **20**. 780. DRP. 104111. 22/9. 98.)

William Henry Smith, Upton Villa, Penge, County of Surrey, und **William Willis**, Bloomsbury Street, London, *Elektrischer Sammler.* (Patentbl. **20**. 732. DRP. 104172. 31/7. 98.)

Richard David Sanders, Eastbourne, County of Sussex, England, *Herstellung von Draht auf elektrolytischem Wege.* Die Erzeugung des Drahtes auf elektrolytischem Wege erfolgt unter Benutzung eines auf einer Walze leicht ablösbar aufgewundenen Grunddrahtes, der mit der negativen Leitung verbunden ist, in der Weise, dafs der Grunddraht, statt wie bislang, in tiefe Rinnen der Walze eingesenkt zu werden, auf der cylindrischen Oberfläche oder in so flachen Vertiefungen der Walze angeordnet wird, dafs der Draht über die cylindrische Fläche der Walze vorragt, so dafs die Schleifkontakte beständig auf dem Grunddraht oder dem niedergeschlagenen Metall aufliegen können. (Patentbl. **20**. 780. DRP. 104185. 26/8. 98.)

Emil Offenbacher, Markt Redwitz, *Verfahren zur Herstellung gemusterter Platten zum Glaswalzen.* Das Muster wird zunächst mittels einer Hilfswalze in einen bildsamen Stoff (Wachs, Papiermasse oder dergl.) eingeprefst, und auf dieser der fertigen Glastafel äufserlich gleichsehenden Matrize in bekannter Weise auf galvanischem Wege ein Kupferniederschlag hergestellt. Nachdem dieser eine genügende Stärke erlangt hat, wird in geringer Entfernung von der auf der Matrize entstehenden Kupferplatte eine vielfach durchlochte Eisenplatte von der Kupferplatte entsprechender Gröfse in das Bad eingehängt u. gleichfalls mit der negativen Stromleitung verbunden, wobei das sich auf der Eisenplatte und in deren Durchbohrungen niederschlagende Kupfer mit der unter der Wirkung des Stromes sich fortgesetzt verstärkenden Kupferplatte zu einer einheitlichen Platte erwächst, die genügende Festigkeit besitzt, um als Prefsplatte oder Walztisch bei der Herstellung gemusterter Glasplatten zu dienen. (Patentbl. **20**. 780. DRP. 104285. 3/11. 98.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Piperidin und Dihydrochinolin aus Pyridin, bezw. Chinolin gemäfs Patent 90308.* Trotz genauer Einhaltung der im Patent 90308 (vergl. **97**. I. 728) angegebenen Versuchsbedingungen konnte sehr oft nach der angegebenen Vorschrift kein Piperidin aus Pyridin auf elektrolytischem Wege gewonnen werden. Es wurde nun gefunden, dafs das Gelingen der elektrolytischen Reduktion von der gleichzeitigen Einhaltung dreier Bedingungen abhängt, nämlich:

1. der Menge der angewendeten Säure,
2. der Wahl der Elektroden, und
3. dem Reinheitsgrad der SS. und der bei der Operation benötigten Materialien.

Bei dem vorliegenden Verf. zur Darst. von Piperidin u. Dihydrochinolin aus Pyridin, bezw. Chinolin durch elektrolytische Reduktion werden demgemäfs drei Bedingungen gleichzeitig eingehalten, nämlich die Anwendung von S. im grofsen Überschufs, sowie von Bleielektroden, wobei das Blei auch durch Kohle und bei den Kathoden durch Quecksilber oder Silber ersetzt sein kann, u. endlich die Benutzung einer von Metallsalzen möglichst freien S. u. von Metallverbb. möglichst freier Materialien überhaupt, so z. B. für die Diaphragmen, zu dem Zwecke, durch gleichzeitige Beobachtung dieser Bedingungen die Ausbeute an Piperidin, bezw. Dihydrochinolin zu erhöhen. (Patentbl. **20**. 712. DRP. 104664. 1/10. 98.)

The Electro Metallurgical Company, Limited, London, *Verfahren zur Überwachung elektrolytischer Metallfällungen.* Der Umstand, dafs bei der Elektrolyse von Chromsalzen bei konstanter Stromstärke die Abänderung der Zusammensetzung des

Elektrolyten eine Änderung der Natur des Nd. zur Folge hat, derart, daſs je nach der Gröſse der Kathode bei einem Überschuſs an S. eine Auflösung von Metall, bei Mangel an S. ein vermehrter Nd. auf der Kathode erfolgt, wird zur Überwachung von Metallfällungen aus Chromlsgg. in der Weise nutzbar gemacht, daſs in das elektrolytische Bad, mit der Kathode parallel geschaltet, eine Probestange eingehängt wird. Die Abmessungen derselben sind so gewählt, daſs für die gegebene Stromstärke und bei normalem Gehalt an S. die Probestange nur mit einem schwachen, sich nicht verstärkenden Metallüberzug versehen wird, während ein Säureüberschuſs im Bade ein Verschwinden, ein Mangel an S. aber eine Verstärkung des Metallnd. der Probestange nach sich zieht. Wird diese an einer genügend empfindlichen Wage aufgehängt, deren einer Arm bei seiner Bewegung eine elektrische Glocke zum Ertönen bringt, so wird jede unregelmäſsige Zus. des Bades selbstthätig angezeigt. (Patentbl. **20**. 778. DRP. 104793. 7/9. 98.)

Walther Nernst, Göttingen, *Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Glühlicht.* Zur Erzeugung von elektrischem Licht werden Stäbchen, Röhrchen oder dgl. aus solchen Leitern zweiter Klasse benutzt, welche die Eigenschaft haben, bei gewöhnlicher Temperatur fast völlig zu isolieren, bei hoher Temperatur aber gut zu leiten. Der Durchgang eines Stromes wird durch eine Vorwärmung des Leuchtkörpers in seiner ganzen Ausdehnung mittels einer von den Elektroden räumlich getrennten Heizvorrichtung eingeleitet. Dann erhält der Strom den Leiter glühend u. leuchtend. (Patentbl. **20**. 756. DRP. 104872. 6/7. 97.)

Baptist Moog, Raab (Györ), *Verfahren zur gleichzeitigen Reinigung und Anreicherung roher Pottaschelaugen auf elektrolytischem Wege.* Die rohen Pottaschelaugen, wie solche zum Beispiel aus den Schlempekohlen der Rübenzucker- und Spiritusfabrikation gewonnen werden, werden in der Kathodenkammer eines elektrolytischen App. unter Verwendung einer geeigneten Kalisalzlsg. als Anodenlauge dem elektrischen Strome ausgesetzt, um sie so mit Kalihydrat oder aber durch Einleiten von Kohlens. in die Kathodenlauge mit kohlensaurem Kalium anzureichern u. hierdurch zugleich eine Abscheidung der die Lauge verunreinigenden Salze zu bewirken. (Patentbl. **20**. 785. DRP. 104910. 23/6. 98.)

Aufbereitung. **G. W. Elliot**, Dronfield, England, *Verfahren zum Trennen von Kohle o. dgl. und Waschwasser.* (Patentbl. **20**. 751. DRP. 104479. 27/4. 98.)

Metalle. **Wilhelm Buddëus**, Königshütte, O.-S., *Verfahren zur Fällung von Zink durch Schwefelwasserstoff.* Um mittels Schwefelwasserstoff aus Laugen, die neben Zink Eisen als Oxydul, sowie Kobalt und Nickel in salzsaurer oder schwefelsaurer Lsg. enthalten, das Zink als Schwefelzink vollständig auszufällen, werden der Lauge während des Einleitens des Schwefelwasserstoffes Stoffe, wie gepulverter Kalkstein, Dolomit o. dgl. zugesetzt, welche Stoffe die durch die Einw. des Schwefelwasserstoffs in der Lauge entstehende, die vollständige Ausfällung des Zinkes hindernde freie S. zu binden vermögen. (Patentbl. **20**. 760. DRP. 104109. 28/10. 98.)

Edouard Martin, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Stahldraht mit Silberüberzug.* Das Verf. ist zur Herstellung von versilbertem Stahldraht bestimmt. Eine Stahlstange wird zuerst mit einem galvanischen Überzuge von Kupfer oder von Zinn oder Zink versehen, alsdann dieser Überzug mit einer Verb. von Silbercyanid und Brechweinstein abgerieben, um das Kupfer leicht zu versilbern. Hierauf wird die Stange mit dünnen Silberblättchen bewickelt und nach Umhüllung der Stange mit Hanf o. dgl. zum Schutz gegen zu groſse Hitze in geheizte Röhren gebracht, wo sie auſser direkter Berührung mit dem Rohre bleibt. Endlich wird die Stange nach Bearbeitung mit einem Glättwerkzeuge unter nochmaligem Erhitzen einem Walzverf. und dann dem gewöhnlichen Ziehverf. unterworfen. (Patentbl. **20**. 752. DRP. 104159. 15/2. 98.)

Emil Bohon, Anderlecht b. Brüssel, *Fällung von Sulfosalzen, insbesondere der Edelmetalle.* Den durch Schwefelung von Erzen der Edelmetalle gewonnenen und durch W. ausgelaugten oder darin suspendierten Sulfosalzen wird Chlorammonium zugesetzt, wodurch die gelöst gewesenen Edelmetalle gefällt und hierbei von den in

Lsg. verbleibenden geschwefelten Verbb. des **Arsens** und **Antimons** getrennt werden. (Patentbl. **20**. 760. DRP. 104184. 8/5. 98.)

Béla Humayer, Budapest, *Mosaikbilder*. Die Mosaikbilder werden aus auf einer Grundplatte leicht auswechselbar befestigten Elementen mit erhöhtem Rande zusammengesetzt. Jedes einzelne Element ist bis zum Rande mit verschiedenfarbigem Lack, Email, Perlmutt o. dgl. ausgefüllt. (Patentbl. **20**. 762. DRP. 104238. 19/11. 98.)

The Ore Atomic Reduction & Gold Extraction Company Limited, London, *Antriebs- und Lagerungsvorrichtung für Tonnen u. dergl.* Die Auslaugetrommeln werden in mehreren Riemen aus Draht aufgehängt, die über eine entsprechende Zahl von auf einer oberhalb der Trommel gelagerten Welle befestigten Seilrollen gelegt sind. Beim Drehen der letzteren rotiert auch die Laugetrommel. (Patentbl. **20**. 760. DRP. 104372. 29/10. 97.)

John Rudolphs, Henriksborg bei Stockholm, und **John Landin**, Stockholm, *Verfahren zur Erzeugung gesinterter Erzbriketts.* Das fein verteilte Erz wird mit Kohle gemischt, diese M. sodann mit tierischer Kohle, z. B. Blutmehl und schweren KW-stoffen, z. B. Steinkohlenteer, vermengt, zu Briketts gepreſst und auf 300—500° erhitzt, wobei das Ganze fest zusammensintert. (Patentbl. **20**. 760. DRP. 104669. 7/12. 97.)

G. Roth und **Karl Krnka**, Wien, *Wolframgeschoſs und Verfahren zur Herstellung desselben.* Das Geschoſs wird aus einer Legierung von Wolfram u. Kupfer, bezw. Nickelkupfer (z. B. 80% Kupfer oder Nickel u. 20% Wolfram) durch Walzen, Ziehen oder Pressen hergestellt. Beim Legieren wird der Metallmischung Aluminium oder Magnesium in geringer Menge (0,2—1%) zugesetzt, um die Leichtflüssigkeit u. Dichte der Legierung zu erhöhen. (Patentbl. **20**. 769. DRP. 104738. 12/5. 98.)

F. Schotte, Berlin, *Verfahren zur Kohlung und Desoxydation von Fluſseisen.* Eine Mischung von Calciumcarbid und trockener Kalkerde wird auf den Boden der Gieſspfanne gebracht oder in die Birne geworfen, oder in die Gieſsform gelegt, ehe das Eingieſsen des flüssigen Fluſseisens erfolgt. (Patentbl. **20**. 774. DRP. 104905. 21/8. 95.)

Glas und Thonwaren. **Bernhard Gruhl**, Dresden, *Verfahren zum Verzieren von Hohlglasgegenständen.* (Patentbl. **20**. 734. DRP. 104322. 8/2. 98.)

Michael Pik, Wien, *Vorrichtung zur Herstellung von Glasrohren.* (Patentbl. **20**. 759. DRP. 104435. 8/11. 98. — Zus.-Pat. zu 100334. 19/12. 97.; vgl. C. **99**. I. 863.)

Herbert Enos Dennett, Boston, *Künstlicher Zahn.* Um einen künstlichen Zahn herzustellen, welcher ebenso, wie der natürliche, eine durchscheinende Pulpa (Zahnmark, Zahnnerv) aufweist, besteht der künstliche Zahn aus einer durchscheinenden, gewünschtenfalls mit Schmelz überzogenen Glas- oder Porzellanm. u. einem inneren, gleichfalls durchscheinenden, gefärbten, die Pulpa darstellenden Körper. (Patentbl. **20**. 777. DRP. 104532. 31/8. 97.)

Bruno Haedrich, Eilenburg, *Generatorfeuerung für kontinuierliche Brennöfen.* (Patentbl. **20**. 748. DRP. 104377. 20/7. 98.)

P. Runge, Jatznick in Vorpommern, *Verfahren und Ofen zum Brennen von Cement, Kalk etc.* Bei dieser Einrichtung an Öfen zum Brennen von Cement, Kalk etc. soll ein Anbacken des Brenngutes an die Ofenwandungen verhindert werden. Zu diesem Zwecke besteht die innere Wandung der Sinterzone des Ofens aus einem doppelwandigen, unten geschlossenen, oben offenen, eisernen, ringartigen Kühlbehälter, der mit Zufluſsrohr und Abfluſsrohr versehen ist und ein Wasserstandsrohr trägt. Während nun beim Brennen das mit W. gefüllte Kühlgefäſs schon an sich ein Anbacken des Brenngutes verhindert, wird dies nach dem Sintern desselben noch weiter dadurch erreicht, daſs das Gefäſs mit W. überfüllt wird, so daſs dieses an der inneren Wandung des Ofens herabflieſst u. das Brenngut daselbst abschreckt. (Patentbl. **20**. 785. DRP. 104634. 3/11. 98.)

Schluſs der Redaktion: den 13. Nov. 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 23. 6. Dezember.

Anorganische Chemie.

C. Hugot, *Einwirkung von Kaliumammonium auf Arsen* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 553; C. **98**. II. 1115). Läfst man einen Überschufs von Kaliumammonium auf As einwirken, so entsteht eine ziegelrote *Verbindung*, $K_3As\cdot NH_3$, welche beim Erhitzen auf 300° im Vakuum NH_3 verliert unter B. einer schwarzen *Verbindung*, AsK_3. — Ist bei dieser Rk. As im Überschufs vorhanden, so erhält man eine orangefarbene *Verbindung*, $As_4K_2\cdot NH_3$, welche bei ca. 300° gleichfalls NH_3 abgiebt, wobei eine rote Verb. entsteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 603—5. [16/10.*] Bordeaux, Fakultät der Wiss.) Hesse.

Edmund Graefe und **Moritz Eckardt**, *Über die Darstellung von Cäsium aus seinem Carbonate.* Vff. fanden, dafs das Winkler'sche Verf. zur Darst. von Alkalimetallen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 51; C. **90**. I. 377.), das nach der Angabe des Autors beim Cs versagt, auch für die Darst. dieses Alkalimetalles in etwas gröfserem Mafsstabe sehr geeignet ist. Ungefähr 30 g eines nach der Gleichung:

$$R_2CO_3 + 3Mg = 2R + 3MgO + C$$

zus. Gemisches wurden unter gleichzeitigem Durchleiten eines langsamen Stromes trockenen Wasserstoffes im Eisenrohr in einem mit Holzkohlen geheizten Verbrennungsofen vorsichtig erhitzt und die Hitze allmählich bis auf helle Rotglut gesteigert. Im kälteren Teil der Röhre verdichtet sich der Metalldampf zu silberhellen Kugeln, die in das vorgelegte Paraffinbad tropfen. Das Eisenrohr ist vor der Ingebrauchnahme innen im H-Strom zu reduzieren. Vff. haben auf diesem Wege *Kalium*, *Rubidium* und *Cäsium* in fast quantitativer Ausbeute dargestellt, wobei sie im Gegensatz zu Winkler's Resultaten beobachteten, dafs Rb leichter als K, u. Cs wiederum leichter als Rb reduziert wird, dafs also die Beketow'sche Behauptung, die Reduzierbarkeit der Alkalimetalle nehme mit steigendem Atomgewicht zu, völlig zu Recht besteht. Das Cs war silberweifs mit einem Stich ins Gelbliche und behielt den Metallglanz beim Aufbewahren unter Paraffinöl. An der Luft oxydiert sich das Metall unter Wärmeentw., schm. und entzündet sich. Auf W. geworfen, schwimmt es unter starker H-Entw. herum und brennt sofort mit rotvioletter Flamme. — Vff. wollen das chemische und physikalische Verhalten des Rb und Cs eingehend untersuchen. (Z. anorg. Chem. **22**. 158—60. 28/10. [29/7.] Dresden. Anorg. Lab. d. Hochschule.) Düsterbehn.

R. Engel, *Über das wasserfreie Magnesiumcarbonat.* Dasselbe kann leicht durch Erhitzen von Magnesiumammoniumcarbonat, $MgCO_3\cdot(NH_4)_2CO_3\cdot 4H_2O$, dargestellt werden. Hierbei verflüchtigt sich W. u. Ammoniumcarbonat oder dessen Zersetzungsprodd., und reines, neutrales Magnesiumcarbonat bleibt in der Krystallform des Ammoniummagnesiumcarbonats zurück. Es ist sehr hygroskopisch, an der Luft wird es so schnell wie gelöschter Kalk hydratisiert. 1 Mol. Magnesiumcarbonat absorbiert $1^1/_2$ Mol. H_2O. 1 l W. löst ca. 2 g dieses Magnesiumcarbonats, aus der Lsg. scheidet sich alsbald das unl., von Sénarmont dargestellte Carbonat aus. Das Magnesiumcarbonat absorbiert ca. das 100fache seines Vol. an NH_3 (ca. 1 Mol. NH_3 auf 2 Mol.

Carbonat). — Die Darst. des Magnesiumcarbonats erfordert einige Vorsicht. Man mufs das Ammoniummagnesiumcarbonat in einem Luftstrome langsam auf 130 bis 140° erhitzen.

Verschiedene Autoren (Würtz, Dictionaire 2. 277) geben an, dafs ein *Magnesiumammoniumsesquicarbonat* von der Formel $MgCO_3 \cdot (NH_4)HCO_3 \cdot 4H_2O$ (von Faber entdeckt) existieren soll. Mischt man aber eine Lsg. von Ammoniumdicarbonat mit einer Lsg. von Magnesiumdicarbonat, welche beide mit CO_2 gesättigt sind, so erhält man nur neutrales Ammoniummagnesiumcarbonat, $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 4H_2O$. Das dem Magnesiumkaliumsesquicarbonat entsprechende Sesquicarbonat existiert also nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 598—600. [16/10.*].) Hesse.

Alfred Werner, *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. XX. Mitteilung. Über Rhodanatokobaltiake und strukturisomere Salze.* Experimentell bearbeitet von **H. Müller**, **R. Klein** und **F. Bräunlich**. Die Rhodanwasserstoffs. gehört zu den SS., deren in direkter Bindung mit dem Kobaltatom von Kobaltammoniaksalzen stehenden Radikale in wss. Lsg. in der ursprünglichen Verkettung mit dem Zentralatom verbleiben, d. h. weder elektrolytisch abdissociiert werden, noch durch B. von Aquoverbb. in indirekte Bindung gedrängt werden. Die Verbb. dieser S. zeigen aufserdem Isomerieerscheinungen, die bisher in der anorganischen Chemie nicht beobachtet wurden, und die dem Gebiet der Strukturisomerie angehören. Untersucht wurden bis jetzt 4 Rhodanatokobaltiakreihen, und zwar Rhodanatopentamminsalze (I.), Nitritorhodanatotetramminverbb. (II.) u. 2 isomere Reihen von Dirhodanatodiäthylendiaminverbb. (III. und IV.). Die Rhodanatopentamminsalze (I.) werden durch Einw. von KCNS auf konz., h. Lsgg. von Aquopentamminsalzen, vornehmlich

I.	II.	III.	IV.
$\left(Co \begin{smallmatrix} NCS \\ (NH_3)_5 \end{smallmatrix}\right) X_2$	$\left(Co \begin{smallmatrix} SCN \\ NO_2 \\ (NH_3)_4 \end{smallmatrix}\right) X$	$\left(Co \begin{smallmatrix} (NCS)_2 \\ en_2 \end{smallmatrix}\right) X$	$\left(Co \begin{smallmatrix} en_2 \\ (SCN)_2 \end{smallmatrix}\right) X$

des Sulfats, gewonnen. Es entstehen bei dieser Rk. schwarzgrüne Zwischenprodd., in denen wahrscheinlich Additionsprodd. der zahlreichen Zersetzungsprodd. der Rhodanwasserstoffs. an das Rhodanatosalz vorliegen. Diese Körper zers. sich bereits beim Umkrystallisieren aus W., und Rhodanatopentamminsalze krystallisieren aus. Der Rhodanrest dissociiert bei den Rhodanatopentamminsalzen auch in verd. wss. Lsg. nicht ab und bleibt ebenfalls beim Versetzen der Salzlsgg. mit Mineralss. ganz intakt. Die Rhodanatopentamminsalze addieren Silbersalze unter B. swl. Ndd., die sich auf Zusatz z. B. von $AgNO_3$ zu den Rhodanatosalzlsgg. abscheiden. In diesen Verbb. ist das Ag äufserst fest gebunden; durch Verreiben mit HCl entsteht kein AgCl, sondern es werden die Nitratgruppen durch Cl ersetzt. Dieses Verhalten weist darauf hin, dafs das Ag an den Rhodanrest gekettet ist. Auch mit $HgCl_2$ entstehen in einzelnen Fällen ähnliche Verbb.

Als Ausgangsprod. für die Darst. der Nitritorhodanatokobaltiaksalze (II.) dient das Chloronitritotetramminkobaltchlorid, welches durch Erhitzen seiner wss. Lsg. mit KCNS und nachheriges Versetzen mit HCl in das Chlorid der neuen Reihe übergeführt wird. Die Rhodangruppe ist in diesen Verbb., ebenfalls primär gebunden, erweist sich jedoch bei längerer Einw. von W. weniger widerstandsfähig, als in den Rhodanatopentamminsalzen. Auch hier entsteht eine primäre Silberadditionsverb., die beim Kochen mit W. in AgCl und Nitritorhodanatotetramminkobaltnitrat zerlegt wird. — Durch Einw. von KCNS auf Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid und Eindampfen mit HCl erhält man ein Gemisch der Chloride zweier verschiedener Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltsalzreihen (III. und IV.); je nach den Versuchsbedingungen ist das Mengenverhältnis der beiden Chloride verschieden.

Die Salze der beiden Verbindungsreihen zeichnen sich durch eminente Krystallisationsfähigkeit aus und stellen gelbrot bis dunkelrot gefärbte Körper dar; sie unterscheiden sich durch verschiedene Löslichkeit, Farbe, Krystallform und auch in chemischer Beziehung. In der swl. Reihe werden durch stärkere Einw. von Mineralss. die Rhodangruppen ziemlich leicht angegriffen, während dies in der ll. Reihe nicht der Fall ist, in der jedoch die Rhodanreste bei der Einw. von konz. NH_3 zum Teil durch dieses verdrängt werden.

Die Isomerie der beiden Dirhodanatoreihen wird bedingt durch eine verschiedene Konstitution der Rhodanreste und steht aufserdem in Beziehung zur Isomerie der Dichlorodiäthylendiaminsalze (Praseo- und Violeoreihe). In der ll. Dirhodanatoreihe sind die Rhodangruppen mit ihrem N-Atom (Isoverbb.), bei der swl. Dirhodanatoreihe umgekehrt mit dem S-Atom an das Kobaltatom gebunden. In der ll. Salzreihe liegen höchst wahrscheinlich Verbb. der 1. 2-Reihe (Violeo-), in der swl. solche der 1. 6-Reihe (Praseo-) vor.

Die Konstitution der Rhodanreste liefs sich durch das Verhalten der Salze gegen Cl nachweisen. Bei der Einw. von Cl auf die Dirhodanate werden die Rhodanreste wegoxydiert, doch bleiben bei den Salzen der ll. Reihe die N-Atome der Rhodangruppen als NH_3 in direkter Bindung mit dem Co-Atom zurück, was bei der swl. Reihe nicht der Fall ist. Es entsteht im ersteren Falle Diammindiäthylendiaminkobaltsalz, im letzteren Falle Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalz. Die Bindungsweise des Rhodanradikals S—C≡N ist in den Salzen die häufiger auftretende. Von den noch in dieser Hinsicht untersuchten Reihen sind nur die Rhodanatopentamminsalze Derivate der Isorhodanwasserstoffs. Sie gehen durch Oxydation mit Cl in wss. Lsg. in Hexamminsalze über. Aus den Rhodanatonitritotetramminsalzen dagegen erhält man Chloronitritotetramminsalze, aus den Chlororhodanatodiäthylendiaminkobaltiaksalzen die entsprechenden Dichloroverbb. und aus dem Rhodanatooxalatotriamminkobalt das Oxalatoaquotriamminkobaltsalz. — Vf. knüpft hieran Betrachtungen über die Ursachen, die für die Strukturverschiedenheit der Rhodansalze bedingend sein könnten und über die Bedeutung des Abbaues der Isorhodanatokobaltiake für die Chemie der Kobaltammoniake.

I. *Isorhodanatopentamminsalze* (Formel I). (H. MÜLLER.) Sulfat, $R \cdot SO_4 + 2aq.$, vierseitige, prächtig metallisch glänzende, gelbrote, dünne, rosettenförmig verwachsene Blättchen aus W., die an der Luft verwittern und über H_2SO_4 ihr Krystallw. verlieren, zwl. in k., leichter l. in w. W. — Nitrat, $R \cdot (NO_3)_2$, swl. — Chlorid, $R \cdot Cl_2$, leuchtend ziegelrotes Krystallpulver aus W. — Bromid, $R \cdot Br_2$, hellfleischfarbene, derbe Krystallkörner aus W., swl. in h. W. — Jodid, $R \cdot J_2$, dunkelfleischfarbenes Krystallpulver, in W. noch schwerer l., als das Bromid. — Platinchloridsalz, $R \cdot PtCl_6$, orangefarbenes, auch in sd. W. fast unl. Pulver. — Platinchlorürsalz, $R \cdot PtCl_4$, rötlichbraunes, in h. W. wl. Pulver. — Rhodanat, $R \cdot (SCN)_2$, bordeauxroter, krystallinischer, in W. ll. Körper. — Nitrit, $R \cdot (NO_2)_2$, kleine, gelbrote Krystalle aus W. — Silberadditionsprod., $\left(Co \begin{matrix} NCSAg \\ (NH_3)_5 \end{matrix}\right)(NO_3)_3$, prächtig glänzende, gelbbraune Krystallblättchen aus w. W.

II. *Rhodanatonitritotetramminsalze* (Formel II). (R. KLIEN.) Chlorid, $R \cdot Cl$, stark glänzende, bräunlich goldgelbe Blättchen beim Fällen des Salzes durch HCl, Nadeln und tafelförmige Prismen beim langsamen Verdunsten der neutralen, wss. Lsg.; 33 Teile k. W. lösen 1 Teil Salz. Beim Schütteln der Lsg. mit Ag_2O bildet sich nicht die freie Rhodanatobase, sondern unter gleichzeitiger Abscheidung von AgSCN die Nitritoaquotetramminbase. — Bromid, $R \cdot Br$, braungelbe Nadeln aus w. W. — Jodid, $R \cdot J$, gelbbraune Schuppen. — Rhodanid, $R \cdot SCN$, lange, braungelbe Nadeln aus W. — Nitrat, $R \cdot NO_3$, kleine, braungelbe Blättchen. — Das Sulfat konnte nicht in reinem Zustand erhalten werden.

III. *Nitritoaquotetramminsalze*, $\left(Co\begin{matrix}NO_2\\OH_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)X_2$. Die nachstehend aufgezählten Salze sind aus der freien Base (s. o.) dargestellt worden. Carbonat, $R\cdot CO_3$, rötliches, in W. sll. Pulver. — Tartrat, $R\cdot C_4H_4O_6 + 1$ aq., hellfleischfarbener, in W. unl. Nd. — Oxalat, $R\cdot C_2O_4$, feines, fleischfarbenes, im Überschuſs der S. l., in W., selbst in sd., fast unl. Pulver. — Jodid, $R\cdot J_2$, dunkelbraune, in W. ll. Krystalle. — Erwähnt wird ein aus W. in hellgelben Blättchen krystallisierendes fluorwasserstoffsaures Salz, ferner ein gelbes Chromat u. ein gelbes, beim Trocknen sich zers. Borat. — *Bromonitritotetramminkobaltibromid*, $\left(Co\begin{matrix}Br\\NO_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)Br$, entsteht auf Zusatz eines Überschusses von HBr zur Lsg. der Base, prächtig tiefrotes, krystallinisches Pulver, ll. in w. W.

IV. Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze (H. BRÄUNLICH). Die Darst. des Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorids, des Ausgangsmaterials für diese Reihe, erfolgte nach folgender Vorschrift: 48 ccm Äthylendiaminhydrat in 100 ccm W. werden einer filtrierten Lsg. von 130 g Kobaltchlorür in 400 ccm W. zugesetzt u. die Fl. durch 12-stünd. Durchleiten von Luft oxydiert. Die weitere Behandlung des Reaktionsgemisches deckt sich mit dem Verf. von JÖRGENSEN (J. pr. Chem. **39**. 16; C. **89**. I. 214). In der Mutterlauge finden sich geringe Mengen des Kobaltchlorürdoppelsalzes von Triäthylendiaminkobaltchlorid. Bei der Darst. der Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltiverbb. entsteht das swl. Isomere nur dann, wenn konz. Lsgg. von Dichloroäthylendiaminkobaltchlorid und KCNS aufeinander einwirken, u. zwar in einer mit der Konzentration steigenden Menge. Verwendet man eine Lsg. von 40 g Kobaltsalz in 60 ccm W. und eine solche von 40 g KCNS in 30 ccm W., so läſst sich, wenn man die M. so lange erhitzt, bis sie blauschwarz geworden ist, in diesem Augenblick ein Zwischenprod., das Chlororhodanatodiäthylendiaminkobaltirhodanid, isolieren. Fährt man mit dem Erhitzen fort, so tritt nach einigen Minuten, als Zeichen der völligen Umwandlung in das Dirhodanatosalz, ein Farbenumschlag in Rot ein, und das Ganze erstarrt zu einer matt braunroten, krystallinischen Masse. Zur Trennung der beiden Isomeren wird letztere längere Zeit mit der 5—6-fachen Menge sd. W. behandelt, wobei das swl. Isomere ungel. zurückbleibt.

A. *Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze* (ll. Reihe) (Formel III.). Rhodanid, $R\cdot SCN + 1$ aq., blanke, lange, rasch verwitternde Spieſse mit lebhaft spiegelnden, feurig rubinroten Reflexen. Krystallisiert man diese um und läſst das nunmehr in Form dünner, hellroter, sehr zerbrechlicher Platten oder azobenzolähnlicher Blätter sich ausscheidende Salz eine Zeitlang in der Mutterlauge stehen, so geht es allmählich in die wasserfreie Form, scharfkantige, trikline, tafelig oder pyramidal entwickelte, tief dunkelgranatrote, im auffallenden Licht schwarz erscheinende Krystalle, über. Das wasserhaltige Salz kann unter gewissen Bedingungen auch in Form feiner, seidenglänzender, zu sphärischen Aggregaten vereinigter, hellroter Nädelchen oder kleiner, stark irisierender, sechsseitiger Blättchen auftreten; beide Formen erleiden die erwähnte Umwandlung in das wasserfreie Salz. Letzteres krystallisiert stets aus verdünnter kalter Lsg. aus. — $R\cdot Cl + 1$ aq., glasglänzende, durchsichtige, rubinrote, luftbeständige Tafeln von rhomboidalem Habitus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus W. erscheinen dunkelgranatrote, im auffallenden Licht fast schwarze Krystalle von etwas abweichender Form, die $1^1/_2$ Mol. Krystallw. enthalten u. beim Liegen an der Luft rasch einen Teil des W. verlieren. — Disulfat, $R\cdot SO_4H + 1$ aq., kommt wie das Chlorid in zwei Formen vor, in dünnen, langen, vierkantigen, glasglänzenden Säulen von rubinroter Farbe oder in tief dunkelgranatroten, im auffallenden Licht schwarz erscheinenden, dicktafeligen Krystallen; beide enthalten 1 Mol. Krystallw. Ein neutrales Sulfat konnte nicht erhalten werden. — Nitrat, $R\cdot NO_3 +$

1 aq., sechsseitige, lange, brüchige, prismatische Säulen von blutroter Farbe u. starkem Glasglanz. Das Nitrat ist das schwerlöslichste Salz der ganzen Reihe. — Bromid, R·Br + $1^1/_2$ aq., trikline, dicktafelige, verwitternde Krystalle von rhomboidalem Habitus u. etwas hellerer granatroter Farbe. — Jodid, R·J + 1 aq., lange, dünne, vierkantige, zu Büscheln oder sphärischen Aggregaten vereinigte, gelbrote, verwitternde Prismen oder feine, hellrot gefärbte, samtartige Überzüge bildende Nädelchen.

B. *Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze* (swl. Reihe) (Formel IV.). Chlorid, R·Cl + 1 aq., lange, vierseitige, dünne, verwitternde Nadeln oder Prismen von leuchtend gelbroter Farbe und bronzeartigem Schimmer, fast unl. in kaltem W. — Rhodanid, R·SCN, kurze, derbe, vierseitige Prismen von blutroter Farbe u. starkem Glasglanz, fast unl. in k. W. — Sulfat, $R_2 \cdot SO_4$ + 5—6 aq., dünne, zerbrechliche, wohl ausgebildete, rhomboedale, in W. zwl., rasch verwitternde Tafeln von gelbroter Farbe. — Nitrat, $R \cdot NO_3$, lebhaft glitzerndes, blutrotes Krystallpulver. — Bromid, R·Br + 1 aq., kleine, vierseitige, undeutlich ausgebildete, verwitternde, flache Tafeln von gelbroter Farbe. — Jodid, R·J + 1 aq., mkr., dicktafelige, zu Gruppen vereinigte, verwitternde Krystalle von braunroter Farbe.

Diäthylendiamindiamminkobaltchlorid, $\left(Co\begin{matrix}en_2\\(NH_3)_2\end{matrix}\right)Cl_3$ + 1 aq., durch Einw. von Cl auf die wss. Lsg. einer Diisorhodanatoverb. (s. o.), a., zumeist dicktafelige, durchsichtige, bernsteingelbe, vollständig luftbeständige Krystalle, bisweilen auch wohl ausgebildete, schiefe, vierseitige Pyramiden, sll. in Wasser. Verbindet sich mit 1 Mol. Kobaltchlorür zu einem mit 2 Mol. W. krystallisierenden Doppelsalz. — *Dichlorodiäthylendiaminkobaltirhodanid*, $\left(Co\begin{matrix}en_2\\Cl_2\end{matrix}\right)CNS$, entsteht beim Versetzen einer wss. Lsg. des Diäthylendiaminpraseochlorids mit KCNS, kleine, glasglänzende, smaragdgrüne, durchsichtige Krystalle aus w. W. — *Chlororhodanatodiäthylendiaminkobaltirhodanid*, $\left(\begin{matrix}SCN\\CoCl\\en_2\end{matrix}\right)SCN$, entsteht als Zwischenprod. bei der Darst. der Dirhodanatoverbb. (s. o.), harte, scharfkantige, undurchsichtige, tafelförmige Krystalle von schwarzer Farbe, swl. in k., leichter in w. W. mit tief dunkelblauer Farbe. Das korrespondierende Chlorid krystallisiert in kleinen, vierseitigen, zu Gruppen vereinigten, luftbeständigen, in W. sll. Blättchen von dunkelvioletter Farbe. — *Triäthylendiaminkobaltchloridkobaltchlorürdoppelsalz*, $([Co\ en_3]Cl_3)_2 \cdot CoCl_2$ + 4 aq., entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des grünen Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorids (s. o.), dünne, seidenglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln oder flache Prismen von smaragdgrüner Farbe, verliert über H_2SO_4 nur Spuren seines Krystallw. und zerfällt schon durch die Luftfeuchtigkeit in seine Komponenten.

Einw. von KCNS auf Cisdichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid: Das Resultat der Einw. war ausschliefslich Diisorhodanatorhodanid, und zwar ohne die geringste Beimengung von Dirhodanatoverb. Es ergiebt sich hieraus, dafs die beiden isomeren Reihen von Dirhodanatoverbb. in ihren strukturell verschiedenen Formen zugleich den beiden Stereoformen entsprechen, und zwar liegt den Salzen der Dirhodanatoreihe die Trans-, denen der Isoreihe die Cis-Form zu Grunde. (Z. anorg. Ch. **22**. 91—157. 28/10. [Juli]. Zürich. Univ.-Lab.) DÜSTERBEHN.

Delépine und **Hallopeau**, *Über die Oxydationswärme des Wolframs.* Zur Ermittelung derselben sind die gewöhnlichen Methoden nicht anwendbar. Vff. verfuhren daher in folgender Weise: Das Wolfram wurde in feinem Pulver (0,8—1,0 g) mittels wenig (0,01—0,03 g) Campher in der BERTHELOT'schen kalorimetrischen Bombe entzündet, der Campher durch wenig Baumwollpulver (0,01 g) und dieses durch einen mittels elektrischen Stromes zur Rotglut erhitzten Platindrahtes zur Entzündung gebracht. Zur Verbrennung im komprimierten Sauerstoff von 25 Atmosphären konnten

Platin- und Porzellantiegel nicht verwandt werden, dieselben wurden bei der hohen Temperatur zerstört. Es wurden Bisquittiegel von gleichmäßiger Dicke angewendet. Der im Durchschnitt erhaltene Wert betrug 1062 cal. — *Wolframdioxyd.* Die Verbrennung des prachtvoll krystallisierenden Körpers bot nicht die Schwierigkeiten, wie die des Wolframs. Die Verbrennung erfolgte im Pt-Tiegel in komprimiertem Sauerstoff von 15 Atmosphären. Die Bestimmungen ergaben den Mittelwert: 299,2 Cal. Hieraus berechnet man folgende Gleichungen:

$W + O_3 = WO_3$ . . . +195,41 Cal. (konst. Vol.); +196,3 Cal. (konst. Druck)
$WO_2 + O = WO_3$ . . +64,63 „ „ „ ; + 64,9 „ „ „
$W + O_2 = WO_2$ . . . +131,4 „ = 2 × 65,7 Cal.

Die Fixierung eines jeden O-Atoms entwickelt also ungefähr dieselbe Wärmemenge.

In der folgenden Tabelle ist die von verschiedenen Elementen bei der Fixierung von 1 Atom O entwickelte Wärmemenge angegeben:

Mg	143,4 Cal.	Fe_2 (in Fe_2O_3). . . .	65,2 × 3 Cal.
Al.	131,0 „	Fe_3 (in Fe_3O_4). . . .	67,7 × 4 „
Alkali- u. Erdalkalimetalle.	>90 „	$SK_2 + O_4$	60,2 × 4 „
Si	89,8 „	H (H_2O gasförmig) . .	58,3 „
Zn	70,7 „	Sb_2 (in Sb_2O_3). . . .	55,6 × 3 „
H (H_2O flüssig)	69,0 „	Pb	50,8 „
W	65,4 „	Cu_2 in Cu_2O	43,8 „
Fe (in FeO)	65,4 „	Hg, Ag, Au, Pt . . .	<25 „

Bekanntlich oxydiert Wasserdampf bei relativ niedriger Temperatur Wolfram, umgekehrt reduziert Wasserstoff bei hoher Temperatur Wolframsäureanhydrid. Dieses Resultat ist mit der Einw. von H_2O und H auf Eisen und dessen Oxyde vergleichbar, dem das Wolfram infolge seiner Bildungswärme nahe steht. Flüssiges Wasser oxydiert Wolfram nicht, aber W und WO_2 zers. W. leicht in Ggw. von Alkalien. Diese Rk. ist infolge der B. eines gel. Wolframats nicht umkehrbar:

$W + 2KOH$ (gel.) $+ 2H_2O$ (flüssig) =
WK_2O_4 (gel.) $+ 3H_2$ (gasförmig) . . . . . +(x −1,9) Cal.
$WO_2 + 2KOH$ (gel.) $= K_2WO_4$ (gel.) $+ 2H$ +(x +4,7) Cal.

In diesen Gleichungen bedeutet x die Hydratationswärme von $4WO_3$ in $(W_2)_4 \cdot H_2O$. — Vff. teilen noch in entsprechender Weise eine Reihe von Rkk. des W. mit, aus denen hervorgeht, daß dem Wolfram der ihm nach seiner Oxydationswärme 3 × 65 Cal. in obiger Tabelle angewiesene Platz zukommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 600—3. [16/10.*].) Hesse.

Dioscoride Vitali, *Über die Einwirkung von Brom auf Kupfersalze bei Gegenwart von kaustischen Alkalien und über eine neue Methode zu ihrer Erkennung.* Kupfersalze werden durch Alkali bei Ggw. von überschüssigem Brom resp. Bromw. braun bis schwarz gefällt, infolge B. von *Kupferperoxyd* entsprechend dem Schema:

$$Cu(OH)_2 + KOBr = KBr + CuO_2 + H_2O.$$

(Bei Ggw. von Chlor und Jod geht diese Rk. nur sehr langsam vor sich.) Man kann diese Rk. nun zum Nachweis geringer Mengen Kupfers, noch bis $^1/_{100000}$ Cu in 1 ccm einer Lsg. von krystallisiertem $CuSO_4$, benutzen, besonders wenn man die betreffende Kupfersalzlsg. zur Trockene verdampft, den erkalteten Rückstand mit KOH-Lsg. versetzt, die durch Brom intensiv gelb gefärbt ist. — Noch geringere Mengen Cu, bis Cu in 1 ccm einer Lsg. von $CuSO_4$, kann man nachweisen, wenn man

die betreffende Kupfersalzlsg. zur Trockene verdampft und den erkalteten Rückstand mit einigen Tropfen Bromw. von neuem zur Trockene verdampft: der Rückstand wird schwarz sein. Denn das hierbei entstehende in Lsg. farblose, resp. blaugrün gefärbte Kupferbromür ist wasserfrei schwarz. Noch deutlicher tritt diese Färbung auf, wenn man den mit Bromw. eingedampften Rückstand mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 behandelt. — Vf. geht noch auf die Geschichte von CuO_2 ein, das allerdings das CuO aus der organischen Elementaranalyse kaum verdrängen wird, und berichtet zum Schlufs über das Verhalten anderer Metallsalze gegen Brom und Alkali. Kobalt und Nickel werden als schwarze Hydroxyde, $Co_2(OH)_6$, resp. $Ni_2(OH)_6$, Platin als braunes Hydroxyd(?) PtO_2, Mangan schwarz, Quecksilber gelb gefällt. Wismutsalze, resp. Wismutoxyd wird durch Brom und Alkali zunächst gelb, dann beim Erhitzen als schweres braunes Pulver, wahrscheinlich Bi_2O_4, gefällt, gemäfs dem Schema:

$$Bi(NO_3)_3 + 3KOH = Bi(OH)_3 + 3KNO_3$$
$$2Bi(OH)_3 + 2KBrO = 3H_2O + Bi_2O_4 + KBr.$$

Ganz analog verhalten sich Bleisalze; in der Kälte bildet sich bei Einw. von Brom und Alkali ein gelber Nd. vom Bleioxybromür; beim Erwärmen schwärzt sich die Fl. unter B. eines Bleianhydrids, das, im Gegensatz zum Bi_2O_4, in w. verd. HNO_3 unl. ist. (Boll. Chim. Farm. **38**. 665—668. Oktober [September.] Bologna.) ROTH.

Organische Chemie.

S. E. **Boorsma**, *Curangin, das Glykosid von Curanga amara Juss.* Curanga amara Juss., eine Scrophulariacee, enthält einen bitteren, fieberstillenden Stoff, von W. G. BOORSMA zuerst untersucht (Mededeel. uits'-Land-Plantentuin XVIII) und Curangin genannt. Es wird am besten gewonnen, indem man das Kraut mit Essigäther auszieht, die Lsg. verdunstet, mit Spiritus aufnimmt u. durch essigs. Blei die Verunreinigungen fällt. Das Filtrat, welches das gesamte Curangin enthält, wird durch H_2S entbleit, dann zur Trockne verdampft und der Rückstand mit einem Gemenge von 1 Vol. A + 4 Vol. Chlf. ausgezogen. Durch Ä. wird aus der Lsg. das Curangin, noch ziemlich stark gefärbt, gefällt. Zur Entfärbung kann man es in alkoh. Lsg. nochmals mit essigs. Blei oder auch mit Tierkohle behandeln. Curangin ist sticksoffrei. Über 100° entweichen 7—10% W., die beim Stehen an der Luft wieder aufgenommen werden. Curangin ist ll. in A., CH_3OH, wasserhaltigem Aceton und Essigäther, wl. in Ä., PAe., CS_2, CCl_4. W. l. 0,18%. Die Lsgg. sind neutral. In Chlf. und wasserfreiem Aceton und Essigäther ist es nur zum Teil l. Beide Bestandteile haben F. 172° und zeigen auch dieselben Rkk. Es scheint, dafs geringe Beimengungen anorganischer Salze die Löslichkeit beeinflussen, indem das Curangin damit lockere Verbb. eingeht.

Rkk.: H_2SO_4 lichtgelb, violett werdend, durch Fe_2Cl_6 nicht verändert. H_2SO_4 + α-Naphtol violett. H_2SO_4 + Thymol rosenrot. H_2SO_4 + KJO_3 rotbraun, dann grünlich. ERDMANN's Reagens lichtbraun, dann violett. FRÖHDE's Reagens braun. H_2SO_4 + $K_2Cr_2O_7$ lichtbraum, dann grün. H_2SO_4 + $KMnO_4$ braunrot. H_2SO_4 + Vanadins. rot, dann grün. Konz. HNO_3 farblos. Konz. HCl l., farblos, beim Erhitzen Trübung unter Purpurrotfärbung. Jodjodkalium: Nd., l. in A. Tannin: Nd. l. im Überschufs und in A. Essigs. Blei und Ammoniak fällen die spirituöse Lsg. fast vollständig. Es giebt die Jodoformrk. Mit den gebräuchlichen Alkaloidreagenzien giebt es keine Ndd. durch Kochen mit verd. H_2SO_4 wird Zucker abgespalten, es ist also ein Glykosid. In verd. Alkalien und Barytwasser ist es l.; durch Erwärmen trüben sich die Lsgg. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (nach BECKMANN) führen zu der Formel: $C_{48}H_{77}O_{20}$. Durch Behandeln mit Benzoylchlorid und

Natronlauge wird eine Verb. F. 128° erhalten, welche die Zus. $C_{48}H_{68}O_{30}(C_6H_5CO)_3$ zu haben scheint. Ein Bromderivat konnte nicht erhalten werden, da die entstehende HBr Spaltungen hervorrief. Mit Phenylhydrazin wurde ein stickstoffhaltiges Derivat F. 163° erhalten. (Schlufs folgt.) (Nederl. Tijdschr. Pharm. **11**. 303—16. Okt.) MUHLERT.

Hugo Schiff, *Amygdalinamidoxim.* Die vom Vf. vor 30 Jahren (Ztschr. für Chemie **1869**. 708) aufgestellte Amygdalinformel, $(C_{12}H_{21}O_{10})O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$, wurde bestätigt durch E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1508; C. **95**. II. 407), welcher die Verb. als ein Maltosid erkannte, und durch FILETI (Gaz. chim. ital. **1878**. 446), welcher bei der Reduktion des Amygdalins *β*-Phenyläthylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, erhielt. Jetzt hat der Vf. die Ggw. der Cyangruppe des weiteren durch Darst. eines Amidoxims sichergestellt. Löst man äquimolekulare Mengen Amygdalin, Na_2CO_3, und salzs. Hydroxylamin in wenig W. u. fügt A. hinzu, so scheiden sich etwa 50°/₀ *Amygdalinamidoxim*, $(C_{12}H_{21}O_{10}) \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2 + 3H_2O$, als weifse Krystallmasse ab, während der Rest als Sirup gewonnen wurde, welcher allmählich glasartig erstarrte. Das krystallisierte Prod. verlor bei zweitägigem Stehen im Vakuum $^1/_2$ Mol. H_2O und nach weiteren zwei Tagen nochmals $^1/_2$ Mol. W., während das amorphe Präparat bei 95—100° im Vakuum innerhalb zwei Tagen $1^1/_2$ Mol. H_2O abgab. Im Schmelzröhrchen blähte sich die wasserhaltige Substanz bei 115° unter Wasserverlust auf, die wasserfreie wurde bei 135—140° wachsartig gelblich, begann sich gegen 160° zu zers. und ging bei 175—180° in eine schwarze, harzige M. über — Amygdalinamidoxim ist zll. in W., weniger l. in verd. A., fast unl. in absol. A. Bzl., $CHCl_3$; es schmeckt nur wenig bitter; die wss. Lsg. zers. sich beim Kochen u. giebt mit Cu-Sulfat + KOH einen grünen, flockigen Nd., welcher in KOH mit grüngelber Farbe l. ist. Konz. Schwefels. l. das Amidoxim farblos, während sie mit Amygdalin eine tief rosenrote u. mit Mandelsäurenitril eine prachtvoll scharlachrote Färbung giebt. — Die spez. Drehung wurde beim Amidoxim für ein krystallisiertes Präparat zu —72,2°, für ein amorphes zu —70,2° gefunden, während sich für das Amygdalin, dessen F. der Vf. zu 214—216° ermittelte, $[\alpha]_D = -41,1°$, bezw. —39,9° ergab. — Die Beobachtung von BOUCHARDAT (C. r. d. l'Acad. des sciences **19**. 1175): —35,51° bezieht sich auf $[\alpha]_r$; aus den weiteren Angaben dieses Forschers wurden noch berechnet für: Amygdalin, $[\alpha]_j = -41,96°$; $[\alpha]_r = -35,51°$; Amygdalinsäure, $[\alpha]_j = -52,0°$, $[\alpha]_r = -39,86°$; amygdalins. Ca, $[\alpha]_j = -53,93°$, $[\alpha]_r = -41,63°$; amygdalins. Zn, $[\alpha]_j = -50,98°$, $[\alpha]_r = -40,48°$. Ferner ergab sich, dafs das Ba- u. NH_4-Salz der Amygdalins. das gleiche Drehungsvermögen zeigen, wie die S. selbst, und dafs das Drehungsvermögen von Amygdalins. u. Zinkamygdalat proportional der Konzentration der Lsgg. wächst. — In Phenol lieferten Amygdalin u. dessen Amidoxim bei der Molekulargewichtsbestimmung normale Werte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2699—2702. 23/10. [12/10.] Univ.-Lab. Florenz.) STELZNER.

O. Hesse, *Zur Kenntnis einiger Solanaceenalkaloide. Atropin.* Vf. erhielt aus der Wurzel von Scopolia atropoides ein Atropin, dessen Bromhydrat nach zweimaligem Umkrystallisieren aus A. völlig inaktiv war. Auch das daraus dargestellte Alkaloid (F. 115,5—116°) war inaktiv. Bromhydrat, $C_{17}H_{23}NO_3HBr$. Farblose Nadeln. F. 162°. Chlorhydrat, $C_{17}H_{23}NO_3HCl$. Farblose Nadeln. F. 165°. Goldsalz, $C_{17}H_{23}NO_3AuCl_4H$. Gelbe Blättchen. F. 136°. Oxalat, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2C_2O_4H_2$. Derbe Prismen. F. 190—191°. Vf. weist nach, dafs die Aktivität des käuflichen Atropins auf dem Gehalt von Hyoscyamin beruht. Es wird beim Aufbewahren völlig inaktiv, nicht aber seine Salze. Das Goldsalz des Atropins wandelt sich beim Aufbewahren allmählich in das des Hyoscyamins um.

Hyoscyamin. Während Hyoscyaminsulfat bei mehrjährigem Aufbewahren keine Änderung im Drehungsvermögen erleidet, nimmt das des freien Alkaloids allmählich ab. *Hyoscin* ist amorph und wird durch Alkalicarbonat aus seinen Salzen in freiem

Zustande abgeschieden. *Atroscin*, ein im käuflichen Skopolaminhydrobromid aufgefundenes Alkaloid wird durch Krystallisation aus Chlf. und Ä. gereinigt. Es bildet, aus W. krystallisiert, ein Monohydrat, $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$. Monokline Krystalle. F. 56—57° und bei einer Temperatur unter 0° ein Dihydrat, $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O$. F. 36—37°. Wasserfrei hat es den F. 82—83°. Es löst sich bei 18° in 38 Tln. W., sll. in Ä., Chlf., Bzl. u. A., u. ist optisch inaktiv. Goldsalz, $C_{17}H_{21}NO_4AuCl_4H$. F. 201—202°. Langgestreckte Blättchen. Bromhydrat, $(C_{17}H_{21}NO_4HBr)_2 + H_2O$. Krystallisiert in grofsen rhombischen Tafeln. Bei 0° krystallisiert es mit 3 Mol. H_2O. F. (wasserfrei) 181°. Optisch inaktiv. Durch verd. Kalilauge wird Atroscin in Oscin und Atropas. gespalten. Zum Schlufs giebt Vf. noch eine Übersicht der Geschichte des Atroscins. Das sogen. Skopolamin ist ein Gemenge, und wäre es daher besser, diesen Namen zu streichen. (LIEBIG's Ann. **303**. 75—94. [6/10.].) POSNER.

O. Hesse, *Notiz über Pseudodicotoin.* Bei der erneuten Unters. der echten Cotorinde ist es Vf. durch bestimmte Mischung von Ä. u. Lg. gelungen, Pseudodicotoin in derben Krystallaggregaten abzuscheiden, die von dem in Blättchen krystallisierenden Dicotoin mechanisch getrennt werden können. Das Pseudodicotoin hat die Zus. $C_{28}H_{20}O_7$. Schüttelt man es in äther. Lsg. anhaltend mit Sodalsg., so geht Cotoin in letztere über, und der Ä. liefert beim Verdunsten Oxyphenylcumalin in atlasglänzenden Blättern. (LIEBIG's Ann. **303**. 95—96. [6/10.].) POSNER.

Tsvett, *Über die umkehrbare Verflüssigung der Albuminoide.* Die in W. meist unl. Albuminoide lösen sich gewöhnlich, wenn SS., Alkalien u. Salze zugegen sind. Vf. fand, dafs auch organische Substanzen, wie z. B. Resorcin, Brenzkatechin, Phenol, Chloralhydrat etc., das Aufquellen der Albuminoide verändern und dadurch die Lsg. in W. bewirken. Unter gewissen Bedingungen geht das Albuminoid nach dem Aufquellen in eine wirkliche Fl. über. Das in Wasser fast unl. *Glutin* (*Gelatine*) löst sich in einer wss., 80%ig. Resorcinlsg. zu 3—4%. Setzt man zu einer so gesättigten Fl. einen Überschufs von Gelatine, so quillt dieselbe auf und verwandelt sich in eine vollkommen flüssige, homogene Masse. Man erhält dann zwei getrennte Fll.: die obere ist eine Lsg. von Gelatine in wss. Resorcin, die untere eine Lsg. von wss. Resorcin in Gelatine. Die gegenseitigen Löslichkeitskoeffizienten K und K' ändern sich mit der Konzentration der Resorcinlsg. und mit der Temperatur. Ist unter bestimmten Bedingungen $K = \frac{1}{K'}$, so ist der kritische Zustand erreicht.

Die Lsg. und Verflüssigung in Resorcin bewirkt keine chemische Veränderung der Substanz. Das Albuminoid kann durch Dialyse oder Fällen mit W. in unverändertem Zustande wiedergewonnen werden. — *Caseïn*, *Hämoglobin*, *Peptone*, *Plastin*, *Chloroplastin* können gleichfalls durch Resorcinlsg. verflüssigt werden. *Myrosin*, *Oxalbumin* und *Legumin* ergeben dagegen ein negatives Resultat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 551—52. [9/10.*].) HESSE.

J. Gadamer, *Über ätherische Kressenöle und die ihnen zu Grunde liegenden Glucoside.* Über den hauptsächlichsten Teil der Arbeit wurde schon S. 719 referiert. — *Rettigöl.* Vf. konnte ebenso wenig wie BERTRAM u. WALBAUM (J. pr. Chem. **50**. 555; C. **95**. I. 222) durch Dest. von Rettig ein Senföl gewinnen. Die Darst. eines den Geruch u. Geschmack des Rettigs besitzenden Öles gelang jedoch durch wiederholtes Extrahieren von frischem, zerriebenem Rettig mit Ä. Das braune Öl wurde mit verd. A. vom fetten Öle befreit und schied nach einiger Zeit Krystalle aus (Raphanol?; MOREIGNE, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **15**. 797; C. **96**. II. 302). Es verliert mit alkoh. NH_3 seinen scharfen Rettiggeschmack u. enthält augenscheinlich ein echtes Senföl. (Arch. der Pharm. **237**. 507—21. 14/10. [15/8.] Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Inst.) V. SODEN.

Albert Hesse, *Über ätherisches Jasminblütenöl. III.* Seine früheren Arbeiten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 565. 765; C. **99**. I. 883. 934) fortsetzend, berichtet Vf. über die wichtigsten Bestandteile des Jasminblütenöls, welche von ihm darin aufgefunden worden sind. Es sind dieses zwei stickstoffhaltige Verbindungen: *Indol* und *Anthranilsäuremethylester*, und ein Keton von der Formel $C_{11}H_{16}O$, welches *Jasmon* genannt wurde. Der Nachweis und die Bestimmung dieser Verbb. geschah in folgender Weise:

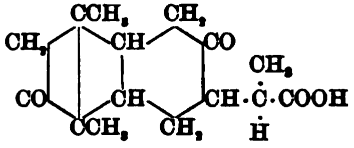
I. Nachweis von Indol. Indol wurde durch Überführung in das Pikrat bestimmt. Man löst ca. 10% Pikrins. in dem rohen Jasminblütenöl auf, erwärmt bis zur Lsg. des zuerst entstehenden Nd. von rotem Indolpikrat, kühlt die Lsg. ab und fällt mit einem großen Überschuß PAe. Hierdurch wird Indolpikrat u. überschüssige Pikrins. ausgefällt, der Nd. wird nach dem Waschen mit PAe. mit NH_3 zers., mit Ä. extrahiert und der Verdampfungrückstand mit Wasserdämpfen destilliert. Auf diesem Wege wird das gesamte, im Jasminblütenöl enthaltene Indol isoliert (2 1/2%). Eine neue Rk. für Indol ist die B. einer krystallinischen Verb. beim Schütteln von Indol mit Natriumdisulfitlsg. Die dadurch gewonnene *Natriumdisulfit- oder Hydrosulfonsäureverbindung des Indols* krystallisiert aus Methylalkohol, in welchem sie swl. ist, in weißen geruchlosen Blättchen und giebt beim Erwärmen mit Alkalien Indol zurück. Indol reagiert also mit Natriumdisulfit wie Aldehyde.

II. Nachweis von Anthranilsäuremethylester in ätherischen Ölen. In Ölen, in welchen der Anthranilsäuremethylester zu mehr als 1% enthalten ist, läßt er sich folgendermaßen nachweisen: 1/2 ccm des Öles wird mit 1 ccm eines abgekühlten Gemenges von 1 ccm konz. H_2SO_4 mit 5—6 ccm Ä. vermischt. Bei Ggw. von mehr als 1% Anthranilsäuremethylester wird dieser als kryst. Sulfat ausgefällt, welches, mit A. und Ä. gewaschen und mit Sodalsg. zers., den im Öl vorhanden gewesenen Anthranilsäuremethylester im reinen Zustande liefert. *Neroliöl* reagiert mit diesem Reagens sehr glatt, das rohe Jasminblütenöl nicht. Vf. folgert daraus daß der Gehalt des Jasminblütenöls an Anthranilsäuremethylester höchstens 1/2% beträgt. Der Nachweis des Esters muß nach den von Walbaum (J. pr. Chem **59**. 350; C. **99**. I. 1131) und Erdmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1213; C. **99** I. 1247) vorgeschlagenen Methoden erfolgen. Der Anthranilsäuremethylester wirkt bei der B. des Jasminparfüms nicht wesentlich mit, weil der Gehalt des Jasminblütenöles an demselben nur ein sehr kleiner ist.

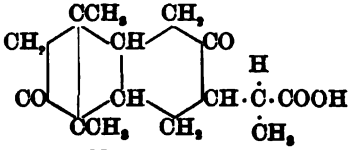
III. Nachweis des Jasmons. Dieses Keton ist in den im Vakuum (4 mm über 100° oder bei Atmosphärendruck über 230° sd. Anteilen des verseiften oder nic verseiften, gut durchfraktionierten Jasminblütenöles durch Überführung in das Oxi oder Semicarbazon nachgewiesen worden. Das gewonnene rohe Oxim kann von sein öligen Beimengungen durch Wasserdampfdest. befreit werden, wobei das kryst. Ox zuletzt übergeht. Oder man schüttelt das rohe Oxim mit verd. H_2SO_4, in welc das Oxim all. ist, mehrfach aus, extrahiert die saure Lsg. einmal mit Ä., um suspendierten Ölteilchen zu entfernen, und neutralisiert dann die gereinigte Lsg. NH_3, wobei das reine Oxim im kryst. Zustande ausgefällt wird (aus 800 g Jasn blütenöl wurden ca. 28 g reines Jasmonoxim erhalten). Das Semicarbazon kann du Dest. mit Wasserdampf von seinen öligen Beimengungen befreit werden. Das Kolben verbleibende, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Semicarbazon giebt Zusatz der theoretischen Menge H_2SO_4 u. Einleiten von Wasserdampf alsdann reine Keton. Das *Jasmon*, $C_{11}H_{16}O$, ist ein hellgelbes, beim Aufbewahren dunkler färbendes Öl mit äußerst haftendem, intensivem Jasmingeruch, Kp_{755}. bis 258°, D^{15}. 0,945. — *Jasmonoxim*, $C_{11}H_{17}ON$, feine Nadeln (aus verd. A.), F. flüchtig mit Wasserdämpfen. — Das *Jasmonsemicarbazon*, F. 201—204°, giebt Umkrystallisieren einen schwerer l. Anteil vom F. 204—206° und einen leich Anteil, F. 199—201°.

Die drei Verbb. Indol, Anthranilsäuremethylester u. Jasmon bilden zusammen mit den früher (l. c.) ermittelten Körpern die wesentlichen Bestandteile des Jasminblütenöls. Die Zus. des letzteren läfst sich daher folgendermafsen formulieren: 3,0% Jasmon $C_{11}H_{16}O$, 2,5% Indol C_8H_7N, 0,5% Anthranilsäuremethylester $C_8H_9NO_2$, 65% Benzylacetat $C_9H_{10}O_2$, 7,5% Linalylacetat, $C_{12}H_{20}O_2$, 6,0% Benzylalkohol C_7H_8O, und 15,5% Linalool $C_{10}H_{18}O$. Die Komposition dieser Verbb. in dem angegebenen Verhältnis giebt, in A. gelöst, den Geruch des Jasmins täuschend ähnlich wieder. Die Zus. des Jasminblütenöls zeigt, dafs für die äth. Öle nicht immer die Terpenverbb. mit 10 C-Atomen die wichtigsten Bestandteile sind, sondern dafs manchmal Verbb. mit einer anderen Anzahl von C-Atomen den Charakter und den Wert eines Öles bedingen. — Das Nebeneinandervorkommen von Anthranilsäuremethylester u. Indol, welches auch im *Orangenblütenöl* nachgewiesen wurde, ist nicht ohne Interesse für die B. der natürlichen Riechstoffe und den Zusammenhang von Farbstoff u. Riechstoff der Blüten, da beide Verbb. Spaltungsprodd. des Indigos sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2611—20. 23/10. [21/9.] Leipzig. Chemisches Lab. von HEINE & Co.) HESSE.

L. Francesconi, *Über die Konstitution der Santon- und Metasantonsäure und des Metasantonins.* Der theoretische Teil der sehr ausführlichen Abhandlung, welche die bisherigen Arbeiten über die Santoninderivate zusammenfafst, enthält die Thatsachen und Gründe, die zur Annahme der Konstitutionsformeln zunächst der *Santonsäure* und der ihr stereoisomeren *Metasantonsäure* (Formeln I. und II.) geführt. Beide SS. können aber aufser in diesen Diketoformen noch in denen einer *λ-Keto-γ-oxylakton* (Formel III.), bezw. einer *γ-Keto-λ-oxylaktonsäure* (Formel IV.) reagieren.

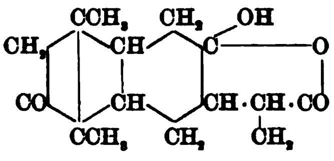
I. 

Santonsäure

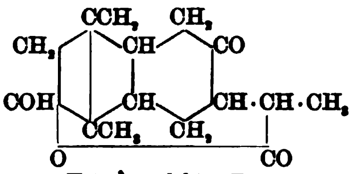
II. 

Metasantonsäure

(Mit γ bezeichnet Vf. Stellung 4, mit λ Stellung 7 der Carbonyl- zur Carboxylgruppe.) Mittels Formel III. erklärt Vf. auch die B. des mit *Santonin* (V.) isomeren *Metasantonins* (VI.) aus der Santon-, bezw. Metasantonsäure. Vf. erörtert weiter die Konstitutionsformeln der verschiedenen *Mono-* und *Dioxime*, der *Laktone*, der *Mono-* und *Diacetylderivate*, sowie der *Halogenderivate* der Santon- u. Metasantons.,

III. 

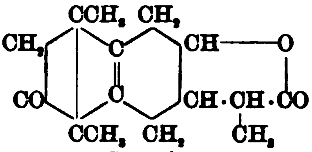
λ-Keto-γ-oxylakton-Form

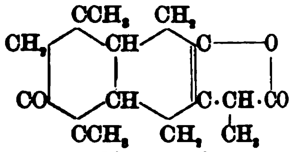
IV. 

γ-Keto-λ-oxylakton-Form

deren Studium ihn zur Annahme der drei tautomeren Formen dieser SS. veranlafst hat, doch mufs in bezug hierauf auf die Originalarbeit verwiesen werden. Von den übrigen Derivaten der Santon- und Metasantons. behandelt Vf. noch eingehend ihre Oxydationsprodd., die *α-* und *β-Santorsäure*, die *α-* und *β-Santoronsäure*, sowie die *Triketosantonsäure*, deren Verhalten und Konstitution weiter unten im experimentellen Teile beschrieben ist.

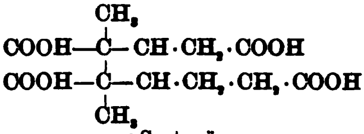
Experimenteller Teil. In demselben finden sich mit genauer Litteraturangabe die Daten über die *Santonsäure*, ihre Salze, *Ester*, *Acetylverbindungen*, *Halogenverbindungen* und *Oxime*. Neu dargestellt vom Vf. sind a. ein *Dioxim der Santonsäure*, von der Zus. $C_{15}H_{22}N_2O_4$. B. Bei 4—5tägiger Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat (20—30 Mol.) auf in Alkali gel. Santons. Weifse M., F. 120—125° unter Zers., ll. in A. u. Ä., wl. in k. W. $[\alpha]_D$ = —102,4°. Barytsalz, $(C_{15}H_{21}O_4N_2)_2Ba$.

V. 
Santonin

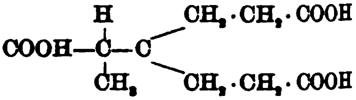
VI. 
Metasantonin

b. Ein *Phenylhydrazon* der Zus. $C_{21}H_{26}O_3N_2$. B. Bei der Einw. einer wss. Lsg. von Phenylhydrazinacetat (2 Mol.) auf die wss. Lsg. von Santons. (1 Mol). Glänzende Nadeln, F. 174°, l. in Ä. u. w. A. c. Ein *Phenylhydrazon des Phenylhydrazids der Santonsäure*, $C_{27}H_{32}O_2N_4$. B. Bei mehrstündigem Erhitzen von Santons. mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 120—130°. Gelbes Pulver, F. 95° unter Zers., unl. in W. und in Alkalicarbonaten, ll. in A., Ä. und in Essigs. — Metasantonsäure.

VII.


α-Santorsäure

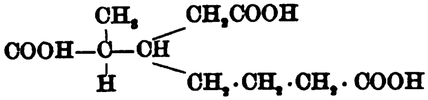
VIII.


s. inaktive (α)-Santoronsäure

Dioximderivat, $C_{15}H_{22}O_4N_2$, in gleicher Weise wie das Dioxim der Santons. erhalten, ähnelt diesem auch in seinem Verhalten. F. 115—120°. — Über *Metasantonin* und Derivate siehe Francesconi, Gaz. chim. ital. **22**. I. 181 und **25**. II. 461; ebenda über *α-Santorsäure* (Formel VII.), *β-Santorsäure*, *s. inaktive (α)-Santoronsäure* (Formel VIII.) und *a. aktive (β-)Santoronsäure* (Formel IX.). Vergl. auch Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **2**. — Die *Keto-β-santorsäure*, (Formel X. und XI.), $C_{12}H_{16}O_5$, erhielt Vf. durch Erhitzen von α-Santors. auf 260—280°. Aus W. dünne Blättchen, F. 213—214° unter Zers., $[\alpha]_D$ = —128,1°. Aus HCl Prismen, F. 216,° $[\alpha]_D$ = —117,7°. Silbersalz, $C_{12}H_{14}O_5Ag_2$, wl. in W., lichtbeständig. Barytsalz, $C_{12}H_{14}O_5Ba$, ll. in W. Das *Anhydrid* der S., $C_{12}H_{14}O_4$, stellt glänzende Nadeln dar, deren F. beim Umkrystallieren aus Bzl. oder aus Mischungen von Ä. u. Essigsäureanhydrid von 152° auf 186° steigt. *Dimethylester der Säure* $C_{10}H_{14}O(COOCH_3)_2$. B. a. aus dem Silbersalz der Keto-β-santors. mittels CH_3J und b. aus der S. selbst durch CH_3OH und gasförmige HCl. In beiden Fällen entstehen dieselben Prodd., wenn auch der F. des nach a. erhaltenen Esters 90°, des Esters b. 91—92° beträgt. $[\alpha]_D$ vom Ester a, —106,6°, des Esters b. —111,8°. — *Monomethylester*, $C_{10}H_{14}O(COOCH_3)COOH + \frac{1}{2}H_2O$. B. Neben dem Dimethylester bei der Einw. gasförmiger HCl auf die alkoh. Lsg. der Keto-β-santors. Hexagonale Tafeln, bei 90—91° schm., darauf wieder erstarrend und bei 135° schm. $[\alpha]_D$ = —94,3°. — *Oxim des Dimethylesters*, $C_{14}H_{20}O_4NOH$. B. Bei einstündigem Erwärmen vom Dimethylester der Keto-β-santors., gel. in CH_3OH, mit Hydroxylaminchlorhydrat bei Ggw. von $CaCO_3$. Aus wasserfreiem Ä. seidenglänzende Nadeln, F. 120—121°, swl. in W. $[\alpha]_D$ = +25,62°. Wird schon durch kurzes Erhitzen mit verd. HCl zers. — Von Santoronderivaten (vergl. Francesconi, Gaz. chim. ital. **23**. II. 457 und Atti R.

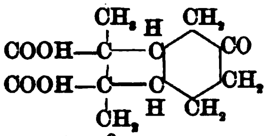
Accad. dei Lincei Roma [5] 5.) beschreibt Vf. neu ein *Semicarbazon* von der Zus. $C_9H_{17}N_3O$, das er durch Lösen von 0,6 g Santoron, 0,6 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,8 g Natriumacetat in 20 ccm 80%ig. A. erhielt. Aus alkohol. W. Nadeln, F. 174—175°, swl. in Ä. — Die Umwandlung von *Santoron* (XII. und XIII.) in *Santoren* (XIV. und XV.) gelingt mit einer Ausbeute von 30% durch allmähliches Hinzufügen von Jod und rotem P zum Santoron und kurzes Erhitzen desselben auf 160°. *Santoren*, C_8H_{16}, Kp. 133—134°.

IX.



a. aktive (β)-Santoronsäure

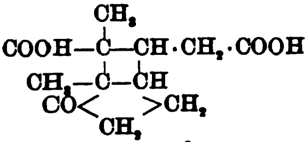
X.



oder

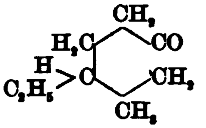
Keto-β-santorsäure

XI.



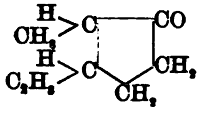
Keto-β-santorsäure

XII.



oder

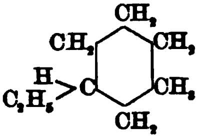
XIII.



Santoron

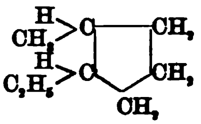
In dem alkal. gemachten Destillationsrückstand des Santorons ist ein Gemisch von Fettss. enthalten, deren Natur bisher nicht ermittelt werden konnte. — *Triketosantonsäure*, $C_{15}H_{14}O_7$. B. Durch vorsichtiges Eintragen von 12 ccm Brom, verd. mit 12 ccm Chlf., in eine mit 3—4 ccm W. befeuchtete Lsg. von 10 g Santons. in 50 ccm Chlf. Nach mehrtägigem Stehen erhält man aus dem Chlf.-Rückstand durch Zusatz von Ä. Krystalle, die, schliefslich aus W. umkrystallisiert, bei 234° unter Zers. schm. $[\alpha]_D = -458{,}7°$. Barytsalz, $C_{15}H_{12}O_7Ba + 2H_2O$, wl. in W., verliert sein Krystallw. bei 130°. — *Monoäthylester*, $C_{14}H_{13}O_5 \cdot COOC_2H_5$. B. Durch Sättigen der

XIV.



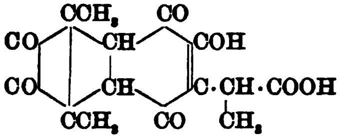
(?) oder

XV.



Santoren

XVI.



Triketosantonsäure

alkoh. Lsg. der Triketosantons. mit gasförmiger HCl. Aus Essigäther + Lg. gelbe Nadeln, F. 157—158°, $[\alpha]_D = -394{,}1°$. — *Dioxim*, $C_{15}H_{14}O_5(NOH)_2$. B. Beim Erhitzen einer wss. Lsg. der Triketosantons. (1 Mol.) mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat (10 Mol.). Harte, gelbe M., ll. in A., Ä. u. W. — *Dioximanhydrid*, $C_{15}H_{14}O_5(N_2O)$. B. Beim zehnstündigen Erhitzen von in 80%igem A. gel. Triketosantons. mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat. Harte M., die, bei 130° erweichend, bei 140° unter Zers. schm. — *Tribrom-α-santonin*, $C_{15}H_{15}O_3Br_3$, Nebenprod. bei der Darst. der Triketosantons., erhält man in gröfseren Mengen, wenn man zu einer gut abgekühlten Lsg. von 10 g Santons. in 50 ccm mit W. angefeuchtetem Chlf. rasch, innerhalb etwa 30 Minuten, 12 ccm Brom in 12 ccm Chlf. fügt. Aus Ä. + Essigester Krystalle, F. 187—188°. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 181—257. 13/10. [29/7.] Chem. Univ.-Inst. Rom.) Roth.

O. **Hesse**, *Über Rhabarberstoffe und damit verwandte Körper*. Extrahiert man grob zerkleinerten chinesischen Rhabarber 150 Stdn. lang mit Ä., der immer nach 48 Stdn. erneuert wird, so lassen sich aus dem Extrakt folgende Verbb. isolieren: *Chrysophansäure*, $C_{15}H_{10}O_4$. Die umkrystallisierte S. enthält meist noch Methylchrysophans. und Chrysophanhydranthron. Reine S. hat den F. 186—188°. Gelbe Blättchen aus Bzl., A. oder Eg. Bei 15° l. in 1989 Tln. absolutem A. Löst sich in kaustischen Alkalien purpurrot. Die Lsg. wird durch Einleiten von CO_2 unter Fällung der S. wieder entfärbt. In Soda- oder Pottaschelsg. löst sich die S. in der Kälte nicht, beim Kochen purpurrot u. scheidet sich beim Erkalten unter Entfärbung wieder aus. Beim Kochen mit Baryt-, Strontian- oder Kalkw. bilden sich amorphe, kirschrote Flocken, die fast unl. in h. W. sind. Versetzt man die alkoh. Lsg. der S. mit h. Barytlsg., so fällt in roten Flocken das Ba-Salz $C_{15}H_{10}O_4BaH_2O_2 + H_2O$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffs. geht sie über in Chrysophanhydranthron. Durch Lösen der S. in Essigsäureanhydrid entsteht *Monacetylchrysophansäure*, $C_{15}H_9(C_2H_3O)O_4$. Gelbe Nadeln, F. 152°, zll. in A. Giebt mit Fe_2Cl_6 braunrote, mit KOH rote Färbung. Reine Chrysophans. ist unl. in Ammoniak, wird aber bei langem Stehen l. Aus der purpurroten Lsg. fällt Salzs. *Amidochrysophansäure*, $C_{15}H_{11}NO_3$, die durch Lösen in Barytw., Wiederausfällen u. Umkrystallisieren aus h. Eg. + W. gereinigt wird. Krystallinisches, kirschrotes Pulver, unl. in Ä., zll. in A., Eg.

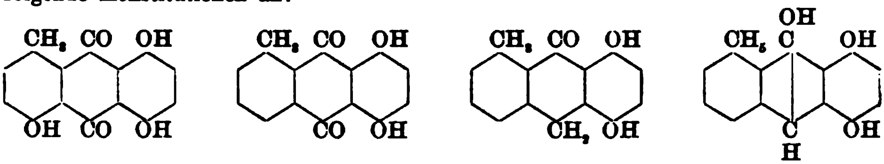
Emodin wird der Ä.-Lsg. durch Sodalsg. entzogen u. fällt daraus mit Salzs. in gelben Flocken, F. (wasserfrei) 250—255°, ll. in A. Giebt mit Jodwasserstoffs. kein Chrysophanhydranthron. *Rhabarberon*, $C_{15}H_{10}O_5$, wird dem Ä. ebenfalls durch Sodalsg. entzogen (aus den späteren Extraktfraktionen). Kleine, gelbe Blättchen aus A., F. 212°, zll. in h., wl. in k. A., k. Eg., Ä., unl. in W. Löst sich in kohlensauren Alkalien mit purpurroter Farbe. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffs. entsteht *Rhabarberhydranthron*, $C_{15}H_{12}O_4$. Mkr. kleine, gelbe Blättchen, F. 215—220° unter Schwärzung, wl. in Ä., A. und Bzl. *Rheïn*, $C_{15}H_{10}O_6$. Ebenfalls in der Sodaausschüttelung enthalten. Von Rhabarberon durch h. A. zu trennen, F. 262—265°. Giebt mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat.

Aus österreichischem Rhabarber wurde in gleicher Weise Chrysophansäure, aber weder Emodin, noch Rhabarberon, noch Rheïn, dafür aber eine neue Verb., *Rhapontin*, $C_{21}H_{24}O_9$, in der Sodaausschüttelung erhalten und durch Lösen in h. Kalkmilch gereinigt. Gelblichweiße Prismen, zll. in h., wl. in k. W., swl. in A. u. Bzl., F. 235° unter Zers. Verwandelt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in eine amorphe Substanz ohne B. von Zucker. Die Lsg. in alkoh. Ammoniak giebt mit Bleizuckerlsg. eine gelblichgraue Fällung von der Zus. $C_{21}H_{20}O_9Pb_2$. Bei dreistünd. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht *Tetraacetylrhapontin*, $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)_4O_9$. Gelbliches Pulver, F. 102°, ll. in A., Bzl. u. Ä., swl. in W. Dieselben Prodd. wurden auch aus englischem Rhabarber erhalten.

Aus den Wurzeln von Rumex Nepalensis wurden in ähnlicher Weise isoliert Chrysophans. u. *Nepodin*, $C_{18}H_{16}O_4$, welches in Sodalsg. übergeht. Goldgelbe Nadeln und Blättchen aus Bzl.-PAe., F. 158°. Sublimiert schon bei ca. 85°. Die gleichen Verbb. wurden erhalten aus Rumex palustris und Rumex obtusifolius. In letzterer wurde neben Nepodin noch ein neuer Körper gefunden, der *Lapodin*, $C_{18}H_{16}O_5$, genannt wird. Gelbe Blättchen aus A., F. 206°. Giebt mit Jodwasserstoffs. Chrysophanhydranthron, unl. in W., wl. in Ä.

Schliefslich untersucht Vf. die sogen. *Araroba*, eine Ausscheidung brasilianischer Baumarten, die auch unter dem Namen Bahiapulver, Goapulver und *Chrysarobin* in den Handel kommt. Dasselbe enthält keine Chrysophans., kommt aber trotzdem auch unter letzterer Bezeichnung vielfach zum Verkauf. Das durch Lösen in Ä. gereinigte Chrysarobin krystallisiert aus Bzl. in Kryställchen vom F. 177°. Es liefert mit rauchender Jodwasserstoffs. Chrysophanhydranthron. Es hat die Zus. $C_{15}H_{12}O_3$,

enthält aber stets Methylchrysarobin, wl. in k. Bzl. und Ä., ll. in h. Eg., A., Chlf., Bzl. Es löst sich in warmer Kalilauge mit gelbroter Farbe und grüner Fluoreszenz u. färbt sich in der Lsg. bei Luftzutritt purpurrot unter B. von Chrysophans. Beim Erhitzen in Eg.-Lsg. polymerisiert es sich. Das aus Chrysarobin oder Chrysophans. dargestellte *Chrysophanhydranthron*, $C_{15}H_{12}O_3$, krystallisiert aus Eg.-A. in kleinen, blafsgelben Blättchen, F. 205—210°. Mischt man es mit Kalilauge u. leitet bis zur Lsg. Luft ein, so bildet sich Chrysophans. zurück. Mit Essigsäureanhydrid gekocht, giebt es Diacetylchrysophanhydranthron, mit demselben u. Natriumacetat Triacetylchrysarobin und Hexaacetyldichrysarobin. *Diacetylchrysophanhydranthron*, $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_3$. Krystalle aus Eisessig. Platte Nadeln, F. 238°, leicht löslich in h. Eg., A. und Bzl. *Triacetylchrysarobin*, $C_{15}H_9(C_2H_3O)_3O_3$. Kleine Prismen oder Doppelpyramiden, ll. in h. Eg., Bzl., A. *Hexacetyldichrysarobin*, $C_{30}H_{18}(C_2H_3O)_6O_6$. F. 125°, ll. in Eg., A. u. Bzl. Nichtkrystallisierend. *Monacetylchrysarobin*, $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_3$, blafsgelbe Blättchen aus Eg. vom F. 188—190°, und *Diacetylchrysarobin*, $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_3$, rhombische Blättchen aus Eg. vom F. 216°, bilden sich bei verschieden langem Kochen von Chrysarobin mit Essigsäureanhydrid. Anschliefsend an diese Unterss., wendet sich Vf. gegen die Ausführungen eines Patentgesuches betr. Chrysarobinderivate (Lenirobin u. Eurobin), das verschiedene Irrtümer enthält. Die genannten Körper sind Tetra- und Triacetylchrysarobin, gemischt mit Dichrysarobinderivaten. Vf. nimmt auf Grund seiner Arbeiten für die angeführten Hauptkörper folgende Konstitutionen an:



Emodin | Chrysophansäure | Chrysophanhydranthron | Chrysarobin

(Liebig's Ann. **309**. 32—75. 6/10. [15/6.].) Posner.

Theodor Posner und **Johannes Fahrenhorst**, *Zur Kenntnis der Disulfone II. Das Amidosulfonal und Derivate, sowie Homologe desselben.* Nachdem die Darst. des Amidosulfonals, $NH_2\cdot CH_2\cdot C(SO_2C_2H_5)_2\cdot CH_3$, gelungen war (Posner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1239; C. **99**. I. 1274) wird in vorliegender Arbeit an einer Reihe von Derivaten nachgewiesen, dafs in dieser Verb. trotz der Gegenwart der beiden elektronegativen Sulfongruppen die Eigenschaften einer primären Aminbase völlig erhalten sind. Ferner zeigt sich, dafs bei Anwendung des gewöhnlichen Acetons u. aliphatischer Merkaptane die in der zitierten Arbeit aufgefundene Methode einer allgemeinen Anwendung zur Darst. höherer Amidodisulfone fähig ist. Bei Anwendung höherer Ketone wurden nur negative Resultate erhalten, teils weil die Phtalimidoverbb. überhaupt nicht darstellbar sind, teils weil dieselben nicht mit Merkaptanen reagieren. Ein direkter Austausch des Chlors gegen die Amidogruppe war auch bei den höheren Chlorketodisulfonen ebensowenig möglich, wie bei dem einfachsten Chlorsulfonal Autenrieth's. Bei Anwendung aromatischer Merkaptane entstehen die Phtalimidosulfonale stets glatt, doch liefern dieselben bei der Spaltung entweder gar nicht oder nur in sehr geringer Menge das gesuchte Amidosulfonal, vielmehr finden weitere, in jedem Fall verschiedene Spaltungen des Moleküls statt.

Experimenteller Teil. 1. Derivate des Amidosulfonals. *β-Diäthylsulfonpropylharnstoff*, $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(SO_2C_2H_5)_2\cdot CH_3$. Die wss. Lsg. von 2 g Amidosulfonalchlorhydrat und 0,6 g Kaliumcyanat wird zur Trockne verdampft. Kleine, schneeweifse Tafeln aus W., F. 224—225°, wl. in k. W., A., Ä., Bzl., Chlf., ll. in h. W., A., Eg. *β-Diäthylsulfonpropylthioharnstoff*, $NH_2\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot$

$C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. Die Lsg. von 2 g Amidosulfonalchlorhydrat und 0,7 g Rhodankalium wird verdampft und der Rückstand 6—8 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Weiße, tafelförmige Krystalle aus W., F. 201°, wl. in Ä., Bzl., Chlf., k. W. und A., ll. in Eg., h. W. u. A. *Di-β-diäthylsulfonpropylthioharnstoff*, $CS[NH \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_3]_2$. Die Lsg. von 3 g Amidosulfonalchlorhydrat in absol. A. wird mit alkoh. Kalilauge neutralisiert und mit 5 g CS_2 7 Stdn. gekocht u. eingedampft. Verfilzte, mikroskopische Nadeln aus W., vierseitige Tafeln von rhombischer Grundform aus A., F. 159—161°, wl. in Ä., k. W., A., zll. in h. W., ll. in Chlf., Eg. und h. A. — *Phenyl-β-diäthylsulfonpropylthioharnstoff*, $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. 1,5 g Amidosulfonalchlorhydrat werden in 20 ccm A. gel., 5 ccm n. Kalilauge und 0,7 g Phenylsenföl zugesetzt, 10 Min. gekocht und in W. gegossen. Feine Nadeln aus verd. A., F. 173—174°, wl. in Ä., k. W., A. und Bzl., zll. in h. W., ll. in Eg., Chlf., h. A. und Bzl. — *Benzoylamidosulfonal* (*β-Diäthylsulfonpropylbenzamid*), $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. Aus je 1 g Amidosulfonalchlorhydrat und Benzoylchlorid nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode. Feine, vierseitige Tafeln mit abgeschrägten Ecken, F. 98—100°, wl. in kaltem W., ll. in den meisten Solvenzien.

2. Versuche zur Darstellung von Amidosulfonalen aus Äthylmerkaptan und höheren Ketonen. Leitet man in eine Mischung äquivalenter Mengen Methyl-α-chloräthylketon und Äthylmerkaptan Salzsäuregas, so entsteht *Methyl-α-chloräthylketonäthylmerkaptol*, $CH_3 \cdot CHCl \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CH_3$. Farbloses Öl. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefels. liefert es *Methyl-α-chloräthylketondiäthylsulfon*, $CH_3 \cdot CHCl \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. Feine Nadeln aus verd. A. oder W., F. 70—71°, wl. in k. W., Bzl., Ä., ll. in A., Chlf., Eg., h. W., Bzl. u. Ä. In analoger Weise entstehen aus Chlordiäthylketon: *Chlordiäthylketonäthylmerkaptol*, $CH_3 \cdot CHCl \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Farbloses Öl. *Chlordiäthylketondiäthylsulfon*, $CH_3 \cdot CHCl \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Krystalle. F. 47—49°. Weder Brom-, noch Amido-, noch Phtalimidoacetophenon konnten mit Merkaptan kondensiert werden.

3. Versuche zur Darstellung von Amidosulfonalen aus Aceton und höheren Merkaptanen. *Phtalimidoacetonamylmerkaptol*, $C_6H_4(CO)_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot C(SC_5H_{11})_2 \cdot CH_3$. Zur Lsg. von 20 g Acetonylphtalimid in der sechsfachen Menge 90%ig. Essigs. werden 21 g Amylmerkaptan gesetzt und trockenes Salzsäuregas eingeleitet Nach der Sättigung wird in W. gegossen. Lange Nadeln aus A. F. 43 bis 44°, ll. in den meisten Solvenzien, zwl. in k. W. und sehr k. A. Löst man es ohne Erwärmung in Eg. und oxydiert mit Kaliumpermanganatlsg., so entsteht *Phtalimidoacetondiamylsulfon*, $C_6H_4(CO)_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_5H_{11})_2 \cdot CH_3$. Feine Nadeln aus verd. A., F. 135°, wl. in W., Lg., k. A. und Ä., ll. in Chlf., Bzl., h. A. und Ä. Erhitzt man es mit der 2—3-fachen Menge konz. Salzs. 4 Stdn. im Rohr auf 180°, so spaltet es sich in Phtals. und Amidoacetondiamylsulfon (s. weiter unten). Beim Kochen mit starker Kalilauge geht es über in *Diamylsulfonacetonphtalaminsäure*, $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_5H_{11})_2 \cdot CH_3$. Weiße, glasartige M., F. 65—70°, ll. in A. und Ä., wl. in W. Kaliumsalz, $C_{21}H_{32}O_7NS_2K$. Krystalle aus A.-Ä., l. in W., wl. in verd. Kalilauge. Ammoniumsalz. Dissociiert völlig beim Eindampfen der wss. Lsg. Silber-, Barium-, Calcium- und Bleisalz. Weiße, flockige Ndd. Beim Kochen mit Salzs. wird die S. gespalten in Phtals. u. *Amidoacetondiamylsulfon*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_5H_{11})_2 \cdot CH_3$, das aber besser durch direkte Spaltung der Phtalimidoverb. (s. oben) dargestellt wird. Die freie Base scheidet sich aus der salzsauren Lsg. mit Ammoniak als außerordentlich voluminöse Masse aus. Feine Nadeln aus verd. A. F. 104—106°, ll. in fast allen Solvenzien, zwl. in W. — Chlorhydrat, $C_{13}H_{30}O_4NS_2Cl$. Feine, farblose Nadeln von säuerlich bitterem Geschmack, F. 85—88°, sll. in allen Solvenzien, außer in Salzsäure. — Chloroplatinat, $C_{26}H_{60}O_8S_4N_2PtCl_6$. Gelbe, dicke Nadeln aus verd. Salzs., F. 219—220° unter Zers. — *β-Diamylsulfonpropylharnstoff*,

$NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_5H_{11})_2 \cdot CH_3$. Die wss. Lsg. von 2 g Amidoacetondiamylsulfonchlorhydrat u. 0,5 g Kaliumcyanat wird eingedampft. Mikroskopische Nadeln, F. 215—216°, ll. in A., Bzl., Eg., wl. in W., Ä., Chlf. und Lg. *β-Diamylsulfonpropylthioharnstoff*, $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_5H_{11})_2 \cdot CH_3$. Die wss. Lsg. von 2 g salzs. Amidoacetondiamylsulfon u. 0,8 g Rhodankalium wird eingedampft u. der Rückstand 2 Stdn. auf W.-Bade erhitzt. Feine Nadeln aus verd. A., F. 148—149°, ll. in den meisten Solvenzien, wl. in W. und Lg. *Di-β-diamylsulfonpropylthioharnstoff*, $CS[NH \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_5H_{11})_2 \cdot CH_3]_2$. 2 g Amidoacetondiamylsulfonchlorhydrat werden in 30 ccm absol. A. gel., mit alkoh. Kali alkal. gemacht und mit 6 g CS_2 9 Stunden gekocht. Krystalle aus verd. A., F. 125—126°, wl. in W. u. Lg., ll. in den übrigen Lösungsmitteln. *Phenyl-β-diamylsulfonpropylthioharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(SO_2 \cdot C_5H_{11})_2 \cdot CH_3$. Die alkoh. Lsg. von 2 g Amidoacetondiamylsulfonchlorhydrat wird mit alkoh. Kali alkal. gemacht, mit 1 g Phenylsenföl 10 Min. gekocht und in W. gegossen. Feine Nadeln aus verd. A., F. 154°.

Phtalimidoacetonbenzylmerkaptol, $C_6H_4(CO)_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot C(SCH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH_3$. 10 g Acetonylphtalimid werden in der sechsfachen Menge 90%iger Essigs. gel., mit 13 g Benzylmerkaptan versetzt und mit Salzsäuregas gesättigt. Derbe Krystalle aus Bzl., F. 137—138°, wl. in W., Ä., k. Bzl., Eg. und A., ll. in h. Chlf., A., Bzl. Löst man 20 g des Merkaptols in 1 l Eg. u. oxydiert mit Kaliumpermanganatlsg., so entsteht *Phtalimidoacetondibenzylsulfon*, $C_6H_4(CO)_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot C(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH_3$. Feine Nadeln aus Eg., F. 244—245°, zwl. in den meisten Solvenzien, l. in h. Eg., ll. in Chlf. Bei der Spaltung mit Salzsäure findet völlige Zerstörung des Moleküls statt. Kocht man kleine Mengen kurze Zeit mit starker Kalilauge, so entsteht aus einem Teil das Kaliumsalz einer S.; die Hauptmenge bleibt unverändert. Bei längerem Kochen findet völlige Zers. statt. Die entstandene S., die mit Salzsäure ausfällt, ist nicht die erwartete Dibenzylsulfonacetonphtalamins., sondern *β-Benzylsulfonallylphtalaminsäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : C(SO_2CH_2C_6H_5) \cdot CH_3$. Es hat also zugleich mit der Aufspaltung des Imids Abspaltung von Benzylsulfins. stattgefunden. Feine, weifse Nadeln aus verd. A., F. 193—194°, wl. in k. W., Ä., Chlf., Bzl., l. in h. W., A. und Eg. Kocht man die S. mit starker Salzs., so entsteht eine Base, die jedoch schwefelfrei ist u. sich merkwürdigerweise als *β-Benzylallylamin*, $NH_2 \cdot CH : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$, erwies. Feine Nadeln, F. 84—85°. Chlorhydrat, $C_{10}H_{13}N \cdot HCl$. Glänzende, verfilzte Nadeln aus absol. A., F. 195—200°. Nicht ganz ll. in W. Chloroplatinat, $C_{20}H_{28}N_2PtCl_6$.

Phtalimidoacetonphenylmerkaptol, $C_6H_4(CO)_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot C(SC_6H_5)_2 \cdot CH_3$. 5 g Acetonylphtalimid werden in der sechsfachen Menge 90%ig. Essigs. gel., 5,5 g Phenylmerkaptan zugesetzt und mit Chlorwasserstoff gesättigt. Feine, weifse Nadeln aus Bzl. oder verd. A., F. 164—165°, ll. in Chlf., h. A., Ä., Bzl. u. Eg., wl. in W., Lg., k. A., Ä., Bzl. und Eg. Löst man je 1 g des Merkaptols in 50 ccm Eg. u. oxydiert mit Kaliumpermanganatlsg., so entsteht *Phtalimidoacetondiphenylsulfon*, $C_6H_4(CO)_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_6H_5)_2 \cdot CH_3$. Feine Nadeln aus verd. Essigs., F. 237—238°, wl. in den meisten Solvenzien, ll. in Chlf., h. Eg. und Bzl. Bei der Spaltung mit Salzsäure bei 180° entsteht in kleiner Menge das erwartete *Amidoacetondiphenylsulfon*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_6H_5)_2 \cdot CH_3$. Flockiger Nd. mit Natronlauge aus der salzsauren Lsg. — Chloroplatinat, $C_{30}H_{36}N_2S_4O_8PtCl_6$. Orangegelbe Nadeln aus verd. Salzs., F. 135 bis 150°. Das Hauptprod. der Spaltung ist *Äthylidendiphenylsulfon*, $CH_3 \cdot CH(SO_2C_6H_5)_2$. Glänzende, flache Nadeln aus verd. A., F. 101°. Dasselbe entsteht auch beim Kochen des Phtalimidoacetondiphenylsulfons mit Kalilauge. Die B. einer Phtalamins. konnte nicht beobachtet werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2749—69. August. [23/10.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Physiologische Chemie.

Em. Bourquelot und **H. Hérissey**, *Keimung des Johannisbrotsamens. Bildung von Mannose durch ein lösliches Ferment.* Aus den früher (S. 482. 587) mitgeteilten Unterss. ergiebt es sich, dafs bezüglich der chemischen Konstitution zwischen dem Eiweifs des Johannisbrotsamens und dem der Getreide ein wesentlicher Unterschied besteht. Ersteres giebt bei Einw. von verd. H_2SO_4 Mannose u. Galaktose, letzteres Dextrose. Es fragt sich nun, ob bei der Keimung ähnliche Unterschiede festzustellen sind. Beim Keimen entstehen unter der Einw. löslicher Fermente aus dem Getreide dieselben Spaltungsprodd., wie bei der Einw. von verd. H_2SO_4. Vff. zeigen nun, dafs bei der Keimung des Johannisbrotsamens sich ein l. Ferment bildet. Dasselbe wirkt in gleicher Weise auf das Eiweifs des Johannisbrotsamens, wie die Diastase auf Getreideeiweifs ein. Es entstehen aber aus Johannisbrotsamen Mannose und Galaktose. Die B. der Mannose durch ein l. Ferment ist in dem vorliegenden Falle zum erstenmal beobachtet worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 614—16. [16/10.*].) HESSE.

Tsvett, *Über die Konstitution des Farbstoffes der Blätter: das Chloroglobin.* Dieses Prod. wurde unter Anwendung der früher (S. 993) beschriebenen verflüssigenden Einw. von Resorcinlsgg. in folgender Weise isoliert. Man läfst die Resorcinlsg. (120 : 100), welche mit etwas Ammoniumcarbonat alkal. gemacht worden ist, auf chlorophylhaltige Zellen einwirken. Die Chloroplasten dehnen sich aus und geben schliefslich ebenso wie das Cytoplasma in Lösung. Die kleinen grünen Kügelchen fliefsen allmählich zu öligen Tröpfchen zusammen. Schliefslich beobachtet man im Zellinneren nur noch den Kern und mehrere schön grün gefärbte Tröpfchen. Der in dieser Weise isolierte Farbstoff, welchen Vf. *Chloroglobin* nennt, ist nur flüssig durch die Einw. des Resorcins. Behandelt man ihn mit W. oder Glycerin, so wird er sofort fest. Ist das Chloroglobin vom Resorcin befreit, so ist es unl. in W. und Salzlsgg. (NaCl, $MgSO_4$, K_2HPO_4, K_2CO_3), quillt in den Lsgg. von K_2HPO_4 u. K_2CO_3, Natriumsalicylat (verd.), Resorcin (verd.), Brenzkatechin (verd.) und Chloralhydrat (verd.) auf. In konzentrierten Lösungen der letzteren Verbb. wird es aufgelöst. Verd. SS. zers. das Chloroglobin langsam unter B. einer braungrünen M. (unreines Chlorophyllan), konz. SS. lösen und zersetzen es vollständig. Das Chloroglobin ist l. in absol. A., Ä.. Bzl., CS_2 und Chlf. Es wird durch verschiedene Reagenzien wie Albuminoide koaguliert, es kondensiert sich mit Farbstoffen und Fuchsin, Cyanin, Chrysoidin, Methylenblau. In einer Lsg. von unterschwefligsaurem Na wird das Chloroglobin entfärbt, das entfärbte Prod. wird durch Jodtinktur gelb gefärbt und fixiert Farbstoffe. Aus diesen und anderen Rkk., welche Vf. mitteilt, ergiebt es sich, dafs das Chloroglobin eine komplizierte Verb. von Chlorophyll u. Carotin mit einem Proteïnradikal ist.

Da das Chloroglobin in A. l. ist, so befindet es sich in dem aus der frischen Pflanze gewonnenen alkoh. Extrakt. Schüttelt man eine alkoh. Chlorophylllsg. mit Bzl., so wird letzteres grün gefärbt, während die alkoh. Lsg. gelb gefärbt ist. Die Benzollsg. enthält das Chlorophyll von GAUTIER und reagiert nicht mit Resorcin. Der beim Verdampfen der alkoh. Lsg. verbleibende Rückstand verflüssigt sich dagegen mit Resorcin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 607—10. [16/10.*].) HESSE.

Ernst Weinland, *Über Laktase des Pankreas. (Nebst einer Notiz über die Spaltung des Milchzuckers durch Citronensäure.)* Nach E. FISCHER u. W. NIEBEL (Sitzungsber. d. k. preufs. Akad d. Wissensch. **1896**. 73) besitzen die wss. Extrakte des Pankreas von Pferd und Rind nicht die Fähigkeit, Milchzucker zu spalten. Vf. findet, dafs die Extrakte des Pankreas vom Hunde Milchzucker in Dextrose und

Galaktose spalten, und daſs diese Eigenschaft nach Verfütterung von Milch, bezw. Milchzucker zunimmt. — Beim längeren Kochen von Milchzucker mit Citronensäure tritt die gleiche Spaltung ein. Nach der Einw. der Citronens. erhält man Osazone, die von dem Laktosazon verschieden sind, aber nicht, wie PAVY annimmt, das Osazon einer konstitutionellen Modifikation des Milchzuckers, sondern Laktosazon, dem die Osazone von Dextrose und Galaktose beigemengt sind. (Z. Biolog. **38**. 606—17. München. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Walther Straub, *Über den Einfluſs der Wasserentziehung auf den Stoffwechsel und Kreislauf.* Vf. hat früher (Z. Biolog. **37**. 527; C. **99**. I. 892) gezeigt, daſs die Unterss. über die Wirkung des Kochsalzes mit der Schwierigkeit zu rechnen haben, die eigentliche Wirkung des Kochsalzes, eine Herabsetzung der Eiweiſszers., von der diuretischen Wirkung des Kochsalzes zu trennen. Es muſste daher die Wirkung der reinen Wasserentziehung studiert werden. Die Verss. des Vf.'s ergaben, daſs durch die Wasserentziehung die Stickstoff- u. Phosphorausscheidung vermehrt wird, u. zwar so lange, als das verlorene W. unzersetzt bleibt. Während also der Eiweiſszerfall gesteigert ist, übt die Wasserentziehung auf den Zerfall des Fettes keinen Einfluſs. — Der Blutdruck in der Carotis des durstenden Hundes war gegenüber dem des normalen nicht verändert. (Z. Biolog. **38**. 537—66. München. Physiol. Inst.) SIEGFRIED.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Debierne, *Über eine neue radioaktive Substanz.* Vf. hat untersucht, ob auſser Radium und Polonium (vergl. CURIE, C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 175; C. **98**. II. 572) noch andere radioaktive Substanzen in der *Pechblende* enthalten sind. Die Unterss. erstreckten sich auf diejenigen Bestandteile, welche in saurer Lsg. durch H_2S nicht, durch NH_3 oder Ammoniumsulfhydrat aber vollständig gefällt werden. Mehrere Hundert Kilogramme einer bereits von Uran u. so weit wie möglich auch vom Radium und Polonium befreiten Substanz wurden der Unters. unterworfen. Der gröſste Teil der durch NH_3 fällbaren Anteile bestand aus Aluminium- und Eisenoxyd, daneben konnten geringe Mengen Zn, Mn, Cr, V, U, Ti, Nb, Ta, La, Di, Ce u. Ytterden nachgewiesen werden. Die in der mit NH_3 gefällten, rohen M. vorhandene Radioaktivität wurde bei weiterer Trennung konzentrierter. Die das Ti und analoge Körper enthaltenden Fällungen zeigten die Radioaktivität in starkem Grade und nach einer ziemlich komplizierten Reinigungsmethode, auf welche Vf. später zurückkommen wird, wurden Lsgg. einer Substanz erhalten, welche die hauptsächlichsten Eigenschaften des Titans zeigte, welche aber auſserordentlich aktive Strahlen aussandte. In grober Weise konnte die Radioaktivität einer Fraktion zu 100000-mal gröſser, als die des Radiums und Poloniums bestimmt werden. Diese Substanz zeigt ganz andere chemische Eigenschaften als Polonium u. Radium. Die ausgesandten Strahlen haben aber ähnliche Eigenschaften, wie die des Poloniums u. Radiums. Sie machen Gase fähig, elektrisierte Körper zu entladen, regen die Phosphoreszenz von Bariumplatincyanür an und wirken auf die photographische Platte ein. Die neue Substanz unterscheidet sich vom Radium dadurch, daſs sie nicht freiwillig leuchtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 593—95. [16/10.*] Sorbonne. Physik.-chem. Lab.) HESSE.

J. H. van't Hoff und **W. Meyerhoffer**, *Über Anwendung der Gleichgewichtslehre auf die Bildung oceanischer Salzablagerungen mit besonderer Berücksichtigung des Staſsfurter Salzlagers. II. Über die Gleichgewichtsverhältnisse des Karnallits.* Bei—21,0° zerfällt Karnallit, mit W. angefeuchtet, in Chlorkalium und das Hydrat $MgCl_2 \cdot 12H_2O$. Zwischen —21,0° und 152,5° ist Karnallit beständig neben Lsg., Dampf

und verschiedenen festen Hydraten des Magnesiumchlorids. Von —21,0 bis —16,8° ist das feste Hydrat $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ Bodenkörper. Karnallit und das Dodekahydrat sind in einem kleinen Temperaturintervall mit zwei verschied. Lsgg. im stabilen Gleichgewicht. Es liegt hier derselbe Wendepunkt der Kurve vor, der auch beim reinen $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ von den Verff. (Z. physik. Ch. **27**. 75; C. **98**. II. 915) beobachtet worden ist und hier nur wenig durch die Ggw. des Chlorkaliums modifiziert wird. Dann folgen die Hydrate $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ bis —3,4°, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ bis +115,7°, die beiden Hydrate $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ bis +152,5°. Oberhalb 152,5° ist der Karnallit neben Hydraten des Chlormagnesiums nicht mehr beständig. Es treten von da als Bodenkörper $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ neben Chlorkalium auf.

Es sind neben Karnallit und festem Chlorkalium in einem gewissen Temperaturintervall zwei verschiedene gesättigte Lsgg. beständig. Auf die eine Kurve gelangt man, wenn man zu dem in Ggw. von festem Chlorkalium bei 167,5° schm. Karnallit wasserfreies oder wasserärmeres Chlormagnesium setzt; diese Kurve reicht bis 152,5° abwärts, wo sie mit den Kurven $MgCl_2 \cdot aq$ + Karnallit und $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ + KCl zusammenstöfst. Setzt man aber zu der Schmelze bei 167,5° W., so erhält man eine andere Kurve für Karnallit + Chlorkalium als Bodenkörper, die hinab bis —21° reicht. Es ist also hier bei einem Doppelsalz dieselbe Erscheinung beobachtet worden, die, wie oben erwähnt wurde, bisher nur bei einem einfachen Hydrat bekannt war. Für den Karnallit bestehen zwei Temperaturen, bei denen er sich aus Chlorkalium und Hydraten des Chlormagnesiums bildet, resp. bei denen er in die Komponenten zerfällt, —21° und +152,5°. Erhitzt man Karnallit in einem zugeschmolzenen Röhrchen, so dafs kein W. austreten kann, so schm. er vollständig bei ca. 265°, d. h., es löst sich bei dieser Temperatur neben 1 Molekül Chlormagnesium, 1 Molekül Chlorkalium in 6 Molekülen W. Der Karnallit selbst ist bei 265° längst nicht mehr beständig. Ein anderer Schmelzpunkt des Karnallits, aber nur in Ggw. einer gewissen Menge $MgCl_2 \cdot 12H_2O$, tritt bei —16,6° auf. (Z. physik. Ch. **30**. 64—88. 13/10. Wilmersdorf bei Berlin.)

BODLÄNDER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Glas und Thonwaren. **H. Heckt**, Schönberg bei Kiel, *Kunststein*. Der Kunststein besteht aus Mörtel mit eingebettetem Flintstein, welcher zwecks Aufhebung seiner grofsen Sprödigkeit und leichten Spaltbarkeit in kleine Stückchen zerlegt ist. (Patentbl. **20**. 728. DRP. 104635. 13/11. 98.)

Chemische Thermoindustrie, G. m. b. H., Berlin-Essen, *Herstellung feuerfester Gegenstände*. Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet die Herstellung feuerfester und gegen chemische Einflüsse widerstandsfähiger Gegenstände, bezw. Auskleidungen und Umhüllungen aus geschmolzener Thonerde. Zur Herstellung der ersteren wird die zweckmäfsig auf elektrischem Wege leicht flüssig gemachte Thonerde einfach in eine z. B. aus Formsand hergestellte Hohlform gegossen, darin erstarren gelassen und dann aus der Form entfernt. Um Gegenstände, wie Tiegel, Steine o. dgl. mit geschm. Thonerde zu überziehen oder auszukleiden, werden dieselben nach vorhergehender Erhitzung entweder ein oder mehrere Male in die flüssige Thonerde eingetaucht oder mit derselben in geeigneter Weise übergossen. (Patentbl. **20**. 787. DRP. 104928. 20/9. 98.)

Brenn- und Leuchtstoffe. **Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktiengesellschaft**, Berlin, *Kühlwasserführung für Gaskühler* (Patentbl. **20**. 733. DRP. 104369. 4/8. 98.)

Kurt E. Rosenthal und **Johann Billwiller**, Berlin, *Verfahren zum Dichten der Wandungen und Stoſsflächen von Rohrleitungen, Gasbehältern u. dgl.* Bei diesem Verfahren zur Dichtung der Wandungen und Stoſsflächen an Rohrleitungen, Gasbehältern o. dgl. werden die zu verwendenden Dichtungsmittel mit Körpern imprägniert, bezw. die Wandungen selbst mit Substanzen bestrichen, welche, wie z. B. Eisenchlorid, mit den in den Gasen enthaltenen Bestandteilen oder mit besonders eingeführten Gasen oder Stoffen unter Volumvergröſserung Verbb. eingehen. (Patentbl. **20**. 717. DRP. 104320. 12/7. 98.)

John Wood Leadbeater, Leeds, England, *Verfahren zur Herstellung einer Petroleumkomposition für Brennzwecke.* Mit Petroleum oder anderen Mineralölen, Mineralölabfällen oder dergl. gesättigtes Sägemehl wird mit gebranntem Kalk und einer aus Stearins. oder einer anderen Fetts. und aus Harz zusammengesetzten M. vermengt. Die Komposition kann durch Vermischen mit Kohlenklein und anderen Brennstoffen zur Herstellung fester Brennmaterialien in Form von Briketts etc. verwendet werden. (Patentbl. **20**. 711. DRP. 104622. 13/11. 97.)

Georg Kohl, **Armin Bergl**, Wien, und **Victor v. Theumer**, Mauer bei Wien, *Verfahren zur Herstellung von festen, elastischen und gleichzeitig leuchtkräftigen Glühkörpern.* Zur Herstellung dieser Glühkörper tränkt man Gewebe zunächst mit einer Lsg., die in 1 kg W. enthält: 2 g Zinknitrat, 1,2 g Zinnnitrat, 1 g Wismutnitrat, 1 g Borax, 2 g Calciumnitrat Darauf trocknet man das Gewebe u. bringt es danach in eine Lsg. von etwa 400 g Thornitrat, 4 g didymfreiem Cernitrat, 0,4 g Bariumnitrat, 3,2 g Strontiumnitrat, 0,12 g Indiumnitrat, 0,04 g Galliumnitrat und 0,24 g Samariumnitrat in 1 kg W. Man trocknet rasch und verascht den Strumpf in der üblichen Weise. (Patentbl. **20**. 718. DRP. 104668. 6/1. 98.)

Georg Kohl, Wien, *Verfahren zur Verstärkung des Kopfes von Glühkörpern.* Zu der an sich bekannten Verstärkung des Kopfes von Glühstrümpfen durch Tränken desselben mit einer Fl. eignet sich besonders eine Lsg., die in 1,5 kg W. etwa enthält: 300 g Aluminiumnitrat, 300 g Magnesiumnitrat, 5 g Alaun, 2 g Chromnitrat, 2 g Mangannitrat, 20 g Calciumnitrat und 5 g Borax. (Patentbl. **20**. 777. DRP. 104834. 6/1. 98.)

H. Kerrinnes, Yorksdorf, Ostpr., *Torfverarbeitungsmaschine.* (Patentbl. **20**. 772. DRP. 104745. 16/2. 98.)

Bartsch & Mitschke, Jasenitz i. Pom., *Torfstechmaschine mit doppelter Fahrbahn und seitlichen Arbeitsständen.* (Patentbl. **20**. 772. DRP. 104746. 3/7. 98.)

Franz Brunck, Dortmund, *Verfahren der Verkokung mit Gewinnung der Nebenprodukte.* Die kalte Verbrennungsluft wird nach dem Gegenstromprinzip zur Abkühlung, bezw. Kondensation der heiſsen Destillationsgase benutzt u. hierdurch vorgewärmt. (Patentbl. **20**. 752. DRP. 104864. 8/7. 98.)

Deutsche Carbid- und Acetylengesellschaft, G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Apparat zur Herstellung eines Gemisches von Acetylen u. Kohlensäure.* W., welches in einem besonderen Behälter mit Kohlens. gesättigt ist, wird unter Druck in die Entwickelungskammer eingeführt und hier durch einen über dem Zuführungsrohr angeordneten Prellschirm zerstäubt, so daſs es in möglichst feiner Verteilung zur Einw. auf das Carbid gelangt. (Patentbl. **20**. 757. DRP. 104179. 5/10. 97.)

G. Steinicke, Deutsch-Wilmersdorf, *Vorrichtung zur Umsteuerung des Wasserzuflusses bei Acetylenentwicklern.* (Patentbl. **20**. 757. DRP. 104177. 5/12. 97.)

Allgemeine Acetylengasgesellschaft Oscar Falbe & Borchardt, Berlin, *Acetylenentwickler mit kippbarem Carbidbehälter.* (Patentbl. **20**. 758. DRP. 104181. 27/7. 98.)

Charles Stewart Forbes, Schloſs Newe, Strathdon, Aberdeenshire, Schottland, *Acetylenlampe mit selbstthätiger Wasserzufluſsregelung.* (Patentbl. **20**. 758. DRP. 104284. 7/7. 98.)

„Astra", Gesellschaft für transportable Acetylenapparate m. b. H., Berlin, *Vorrichtung zum Auswechseln der Carbidbehälter von Acetylenentwicklern.* (Patentbl. **20**. 776. DRP. 104319. 10/6. 98.)

Hermann Voigt, Karlsruhe i. B., *Wasserzuflufsregler für Acetylenentwickler.* (Patentbl. **20**. 758. DRP. 104368. 29/12. 97.)

Hermann Böttger, Dresden, *Transportgefäfs für Calciumcarbid u. dgl., welches auch als Gasentwickler benutzbar ist.* (Patentbl. **20**. 758. DRP. 104434. 22/10. 98.)

Emile Engasser, Colmar i. E., *Selbstthätige Umsteuerung des Wasserzulaufs bei Acetylenentwicklern.* (Patentbl. **20**. 758. DRP. 104501. 8/3. 98.)

Abel Poulet de Limelle, Lyon, *Acetylenentwickler mit Wasserzuführung durch einen Docht.* (Patentbl. **20**. 759. DRP. 104502. 5/4. 98.)

Alfred Henri Barthez, Algier, *Vorrichtung zur Carbidzuführung an Acetylenentwicklern.* (Patentbl. **20**. 759. DRP. 104570. 26/1. 97.)

Amédée Sébillot, Paris, *Carbidzerkleinerungsvorrichtung an Acetylenentwicklern.* Ein Mahlkegel arbeitet an der Austrittsöffnung des Carbidvorratsbehälters gegen gehärtete Mahlflächen und befördert dadurch das grobstückig aufgegebene Carbid als Pulver in das W. des Entwickelungsgefäfses. Durch bekannte Vorrichtungen läfst sich der Gang der Welle des Mahlkegels dem Gasverbrauche entsprechend beschleunigen oder verlangsamen, wodurch eine gröfsere oder eine geringere Menge Carbidpulver in die Entwickelungsfl. hineingelangt. (Patentbl. **20**. 777. DRP. 104751. 22/3. 98.)

Karl Jakob Lundström, Stockholm, *Herstellung von durch Wasser nicht zersetzbarem Carbid.* Das Carbid wird in einer mit trocknendem Öle angefüllten Zerkleinerungsvorrichtung unter Einhaltung bestimmter Wärmegrade in kleine Stücke zerlegt. Die völlig von dem Öle durchdrungenen Carbidstücke werden dann getrocknet und darauf in nicht trocknendem Öle herumgewälzt. Durch diese Behandlung wird das Carbid gegen die Einw. des W. oder der Wasserdämpfe dauernd und vollständig unempfindlich gemacht. Um aus solchem Carbid Acetylen zu erzeugen, bedient man sich der Natronlauge als Entwickelungsfl. Aus der entstehenden Seife wird durch den aus dem Carbid hervorgehenden Kalkschlamm die Natronlauge wieder ausgetrieben; sie kann demnach immer wieder verwendet werden. (Patentbl. **20**. 777. DRP. 104925. 8/9. 97.)

Fette, Öle, Seifen. **Mathias** und **Emil Schaaf**, Eupen, *Verfahren zur Herstellung von flüchtige Stoffe enthaltenden Seifen.* Um eine möglichst innige Vermischung der Seife mit flüchtigen Stoffen zu erzielen, werden die letzteren der Seife während der Herstellung oder auch der fertigen Seife in dampfförmigem Zustande zugeführt. (Patentbl. **20**. 756. DRP. 104626. 14/8. 98.)

Eugen Mirau und **Fritz Schwarz**, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung von Blütenduft.* Das Verf. besteht darin, dafs die von den lebenden, an der Pflanze sitzenden Blüten an die Luft abgegebenen Duftstoffe abgesaugt und aus der Luft durch eines der bekannten Absorptionsverf., z. B. Enfleurage, gewonnen werden. (Patentbl. **20**. 776. DRP. 104907. 26/10. 98.)

Leder. **Hermann Schmidt**, Hamburg-Uhlenhorst, und **Jules Landini**, Hamburg, *Verfahren zum Gerben bei steigender Konzentration der Brühe und analog anwachsendem Druck in dem Gerbebehälter.* Die Eintrittsgeschwindigkeit des Gerbstoffes in die Blöfsen beim Gerben mit kontinuierlich stärker werdenden Brühen wird dadurch auf konstanter Höhe erhalten, dafs man mit steigender Konzentration der Brühe einen entsprechend anwachsenden Druck auf die Häute wirken läfst. (Patentbl. **20**. 734. DRP. 103398. 6/7. 97.)

Nahrungsmittel. **Charles Mendelson**, New-Orleans, V. St. A., *Apparat zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Gasen, insbesondere zum Sättigen von Wasser mit Kohlensäure.* (Patentbl. **20**. 781. DRP. 104099. 26/4. 98.)

Louis Rühl, Worms a. Rh., *Einrichtung zur Belebung von Leitungswasser durch Kohlensäure.* (Patentbl. **20**. 764. DRP. 104439. 17/2. 98. — Zus.-Pat. zu 102675. 12/8. 97.; vgl. C. **99**. II. 500.)

Jean Baptiste Bourseau, Paris, *Patrone zur Aufspeicherung von unter Druck stehenden Gasen und Flüssigkeiten.* (Patentbl. **20**. 765. DRP. 104466. 24/2. 98.)

Julius Schäfer, Bonn am Rh., *Flaschenverschlufs für Sterilisierungszwecke.* (Patentbl. **20.** 744. DRP. 104440. 29/4. 98.)

Karl Reinhardt, Kaiserslautern, *Verfahren zum Konservieren von Eiern.* Das Verf. zum Konservieren von Eiern besteht darin, dafs die Eier mit Schwefels. behandelt werden, wodurch die Oberfläche derselben in ein vollständig luftdichtes Gefüge verwandelt wird, so dafs ein Eindringen von Luft selbst bei sehr langer Aufbewahrungsdauer ausgeschlossen ist. (Patentbl. **20.** 782. DRP. 104909. 1/2. 98.)

Gärungsgewerbe. **G. Leisewitz**, Frankfurt a. M.-Bockenheim, *Verschlufs für Gefäfse zur Herstellung kohlensäurehaltiger Getränke, insbesondere von Schaumwein.* (Patentbl. **20.** 751. DRP. 104168. 29/7. 98.)

Aktiebolaget Separator, Stockholm, *Schleuderapparat zum Scheiden von Schlamm und Flüssigkeit.* (Patentbl. **20.** 771. DRP. 104169. 13/9. 98. — Zus.-Pat. zu 98009. 12/5. 97.; vgl. C. **98.** II. 1230.)

Fabrik technischer Apparate, Heinrich Stockheim, Mannheim, *Absperrvorrichtung für Filter zur Verhinderung eines Stofses innerhalb des Filters beim Abschliefsen der Filtratleitung.* (Patentbl. **20.** 751. DRP. 104358. 14/12. 98.)

W. Fischer u. **H. Weber**, Lublinitz, *Elektrischer Alarmapparat zum Anzeigen der Dämpfe, welche bei ungenügender Kühlung durch die Vorlage von Destillationsapparaten entweichen.* (Patentbl. **20.** 751. DRP. 104493. 16/12. 98.)

John Theodore Hewitt, Sydenham, County of Kent, England, *Verfahren zur Reinigung alkoholischer Flüssigkeiten mittels primärer Hydrazine oder ihrer Derivate in Verbindung mit der Destillation.* Zu der alkoh. Fl. setzt man ein primäres Hydrazin, wie Phenylhydrazin, oder ein substituiertes Derivat desselben, wie z. B. das Natriumsalz der Phenylhydrazinparasulfos., hinzu. Hierdurch werden die Verunreinigungen des Spiritus (Aldehyde u. Ketone) in schwerlösliche, nichtflüchtige Hydrazine übergeführt, welche bei der darauffolgenden Dest. der Mischung in dem Rückstand bleiben. (Patentbl. **20.** 772. DRP. 104987. 30/10. 98.)

Zucker. **R. Sauerbrey**, Stafsfurt, *Mehrkörper-Verdampfapparat nach Patent 90071.* (Patentbl. **20.** 750. DRP. 104506. 21/9. 98.; vgl. C. **97.** I. 1040.)

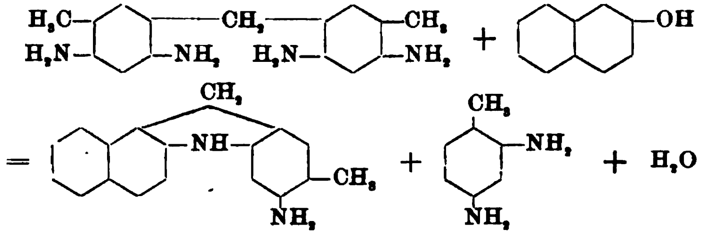
Jean Grossé, Kiew, *Vorrichtung zum Mischen der in Vakuumapparaten zu verkochenden Masse.* (Patentbl. **20.** 790. DRP. 104637. 10/10. 97.)

Reproduktion. **Georg Grofsheim**, Elberfeld, *Verfahren zum Übertragen von Abziehbildern.* Die Erfindung bezieht sich auf solche Abziehbilder, die zwischen der eigentlichen Bildschicht und der Kleisterschicht eine in W. unlösliche Schicht von Harz u. dgl. haben. Diese Bilder werden auf den zu dekorierenden Gegenstand gelegt und zunächst mit Spiritus angefeuchtet, so dafs die Harzschicht erweicht und sich mit der Bildschicht verbindet. Erst dann wird in üblicher Weise die Kleisterschicht mit W. gelöst. (Patentbl. **20.** 774. DRP. 104924. 11/8. 97.)

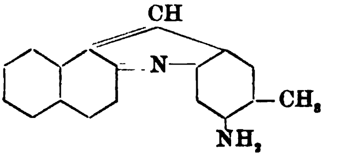
Farbstoffe. **L. Durand, Huguenin & Co.**, Hüningen im E., *Verfahren zur Darstellung von violettblau bis grünlichblau färbenden Oxazinfarbstoffen.* Die durch Einw. von salzsaurem Nitrosodiäthyl-, bezw. Nitrosodimethylanilin oder salzsaurem Dimethyl-, bezw. Diäthylamidoazobenzol auf Galluss., Gallussäuremethyläther, Gallaminsäure erhältlichen Gallocyaninfarbstoffe gehen beim Erhitzen mit schwefligsauren Salzen in neutraler oder saurer Lsg. in neue Farbstoffe über. Je nach den Versuchsbedingungen gelangt man bei jedem Farbstoff zu einer Mischung von wechselnden Mengen von drei Derivaten, wovon zwei, als α- und β-Derivate bezeichnet, Schwefel enthalten, während das dritte, als γ-Derivat bezeichnet, einfach ein Leukogallocyanin darstellt. Diese drei Derivate, die in der Färberei und Druckerei verschiedene Nuancen liefern, lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit von einander trennen, praktisch ist diese Trennung nicht immer nötig. (Patentbl. **20.** 776. DRP. 104625. 27/3. 98.)

Fritz Ullmann, Genf, *Verfahren zur Darstellung eines gelben, vom Naphtoakridin sich ableitenden Farbstoffes.* Trägt man das aus 1 Mol. Formaldehyd und

2 Mol. m-Toluylendiamin erhältliche *Tetraamidoditolylmethan* in erhitztes *β-Naphtol* ein, so bildet sich unter Abspaltung von 1 Mol. m-Toluylendiamin und Wasser die Leukoverbindung des *Amidotolunaphtoakridins*:



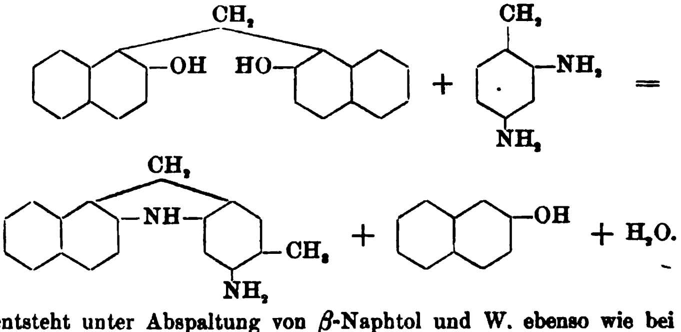
welches durch gelinde wirkende Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, aber auch schon durch Hindurchleiten von Luft durch die Suspension der Leukoverb. in Essigs. in den Farbstoff:



übergeführt wird. In reinem Zustande, bildet die aus ihren Salzen freigemachte und aus A. umkrystallisierte Farbbase citronengelbe Krystalle vom F. 240°. In W. ist dieselbe fast unlöslich, in Ä. schwer l., ll. dagegen in A., Essigs. und verd. Mineralss. Die sauren Lsgg. sind orangerot gefärbt und zeigen starke grünlich gelbe Fluoreszenz. Essigsäureanhydrid liefert mit der Farbbase ein über 300° schmelzendes hellgelbes krystallinisches Acetylderivat. Englische Schwefels. l. die Farbbase mit orangegelber Farbe und intensiv grüner Fluoreszenz. Beim Verdünnen mit W. bleibt die orangegelbe Farbe bestehen. 4 %ige rauchende Schwefels l. mit braungelber Farbe und intensiv blauer Fluoreszenz unter B. einer Sulfos., die wasser- und alkalilöslich ist und Wolle in gelben Tönen anfärbt. Das Amidotolunaphtoakridin dagegen färbt tannierte Baumwolle in rotgelben phosphinähnlichen sehr klaren Tönen an. (Pbl. **20**. 717. DRP. 104667. 7/7. 98.)

Fritz Ullmann, Genf, *Verfahren zur Darstellung eines gelben, vom Naphtoakridin sich ableitenden Farbstoffes.* Nach Patent 104667 (vergl. vorstehend) wird Amidotolunaphtakridin erhalten, indem man Tetraamidoditolylmethan mit *β*-Naphtol erhitzt und das zunächst entstehende Leukoamidotolunaphtakridin durch Oxydation in den Farbstoff überführt. Es wurde nun weiter gefunden, dafs man den gleichen Farbstoff erhalten kann, wenn man, statt Tetraamidoditolylmethan mit *β*-Naphtol zu erhitzen, *β-Dioxydinaphtylmethan* (aus *β*-Naphtol u. Formaldehyd) mit m-Toluylendiamin in Rk. bringt.

Die Rk. verläuft hierbei gemäfs folgender Gleichung:



Es entsteht unter Abspaltung von *β*-Naphtol und W. ebenso wie bei dem Verf. des Patentes 104667 zunächst das Leukoderivat des Farbstoffes, welches durch Luftsauerstoff oder passende Oxydationsmittel in den Farbstoff übergeführt werden kann. (Patentbl. **20**. 776. DRP. 104748. 7/7. 98.)

Schlufs der Redaktion: den 20. Nov. 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 24. 13. Dezember.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Förster, *Zur Theorie der elektrolytischen Bildung von Hypochlorit u. Chlorat.* Über den wesentlichen Inhalt dieser Unters. ist früher (Z. f. Elektrochemie **6**. 11; C. **99**. II. 353) berichtet worden. (Vgl. nachstehendes Referat.) (Z. anorg. Ch. **22**. 1—32. 28/10. [8/8.] Dresden. Anorgan.-chem. Lab.) BODLÄNDER.

Erich Müller, *Experimentaluntersuchung über die Bildung von Hypochlorit und Chlorat bei der Elektrolyse von Alkalichloriden.* (Vgl. FÖRSTER, vorst. Referat.) Es hat sich ergeben, dafs die Chloratbildung bei der Elektrolyse von Chlornatriumlsgg. mit der Konzentration der Hypochloritionen im engen Zusammenhang steht und regelmäfsiges Ansteigen erst dann zeigt, wenn die Hypochloritkonzentration konstant geblieben ist. Dadurch wird die Ansicht gestützt, dafs das Chlorat vorwiegend rein chemisch durch die oxydierende Wirkung der an der Anode durch $Cl\overline{O}$-Entladung entstandenen freien unterchlorigen S. gebildet wird. Die B. von Chlorat ist im Beginn der Elektrolyse auch dann klein, wenn die Lsg. so stark alkal. ist, dafs sowohl $\overline{Cl}$ als $O\overline{H}$-Ionen in genügender Menge vorhanden sind, um deren direkten Zusammentritt mit ClO_2 zu ermöglichen. Die Chlorionen werden zunächst zu Chlormolekülen entladen, die rein chemisch die B. der Hypochloritionen bewirken. Das läfst sich dadurch zeigen, dafs bei starker Abkühlung der Fl. an der Anode Krystalle von Chlorhydrat in neutraler und selbst in alkal. Lsg. von Chlornatrium auftreten. Bei der Elektrolyse einer durch Neutralisation von reiner unterchloriger S. mit Ätznatron erhaltenen Hypochloritlsg. entsteht mehr Chlorat, als der Strommenge entspricht. Das Chlorat ist demnach jedenfalls zum grofsen Teil durch einen rein chemischen Prozefs entstanden. Es werden an der Anode $Cl\overline{O}$-Ionen entladen, wobei Sauerstoffentw. und B. von freier unterchloriger S. eintritt, welche die Chloratbildung bewirkt. Da bei der Chloratbildung aus der unterchlorigen S. auch Chlorionen entstehen, trotzdem aber nicht diese, sondern die $Cl\overline{O}$-Ionen entladen werden, schliefst der Vf., dafs die $Cl\overline{O}$-Ionen leichter entladbar sind, als die $\overline{Cl}$-Ionen. Erst wenn die Konzentration der $\overline{Cl}$-Ionen etwas gröfser geworden ist, als die der $Cl\overline{O}$-Ionen, tritt Chlorgeruch auf. Die Stromdichte bei diesem Vers. war 0,05 Amp./qcm.

Dafs die Sauerstoffentw. aus der Entladung der $Cl\overline{O}$-Ionen hervorgeht, folgt aus der entsprechenden Gestalt der Kurven der O-Entw. und der $Cl\overline{O}$-Konzentration. Zusatz von Kaliumchromat vermindert die Reduktion des Hypochlorits u. vermehrt dadurch die Sauerstoffentw. Eine geringe Menge Hypochlorit wird direkt durch den anodischen Sauerstoff zu Chlorat oxydiert. Je kleiner die Chloridkonzentration ist, um so mehr wird die Hypochloritentladung und damit, wenigstens bei höherer Temperatur, die Sauerstoffentw. zunehmen, wobei sich die Menge des Chlorats auf Kosten des Hypochlorits vermehrt.

In schwach saurer Lsg., wie sie z. B. durch Einleiten von CO_2 hervorgerufen wird, nimmt die Chloratbildung zu, weil dadurch die Entstehung von freier unterchloriger S. auch in der Fl. selbst, nicht nur an der Anode, begünstigt wird.

Zusatz von Chlorcalcium zur Chlornatriumlsg. hat nach der Ansicht des Vf.'s

zur Folge, dafs die Lsg. infolge der im Laufe der Elektrolyse zunehmenden Ausscheidung von Kalkhydrat mehr und mehr sauer wird, wodurch das Auftreten von freier unterchloriger S. in Schichten, die der Anode ferner liegen, und damit der schnellere Übergang von Hypochlorit in Chlorat begünstigt wird. Der Zusatz von Kalkhydrat statt von Chlorcalcium wirkt nur dadurch günstig, dafs es sich an der Kathode abscheidet u. dort vor Reduktion schützt. Es wurde durch Zusatz von Chlorcalcium u. Umrühren der Fl. während der Elektrolyse die Stromausbeute an Chlorat bis auf 89,9% gesteigert. Für gute Ausbeute wichtig sind Vermeidung der Reduktion, schwache Säuerung, grofses Lösungsvolum und eine Temperatur über 30°.

Während nach den oben besprochenen Verss. in neutraler u. schwach alkal. Lsg. die Chloratbildung im wesentlichen sekundär durch die bei der $\overline{ClO}$-Entladung gebildete unterchlorige S. erfolgt, ist in stärker alkal. Lsg. dieser rein chemische Vorgang durch einen elektrochemischen ersetzt. Über dessen Natur lassen sich mehrere Annahmen machen, von denen indes noch keine eine widerspruchsfreie Deutung der Versuchsergebnisse ermöglicht. Nicht auszuschliefsen ist auch die Annahme, dafs $\overline{Cl}$-Ionen, ohne vorher entladen zu werden, direkt durch anodischen Sauerstoff zu $\overline{ClO_3}$-Ionen oxydiert werden. Es müfste dann analog wie bei kathodischen Prozessen die Beschaffenheit der Elektrode einen grofsen Einflufs auf die Vorgänge haben. Durch die Platinierung der Elektrode wird die Stromausbeute verringert. Eine sichere Erkennung der Vorgänge bei der rein elektrochemischen Chloratbildung ermöglichten aber auch die Verss. mit platinierten Elektroden nicht.

Das Ergebnis seiner Unterss. fafst der Vf. dahin zusammen, dafs in saurer Lsg., in der $\overline{ClO}$-Ionen nicht existieren, die Chloratbildung nach dem Schema erfolgt:

$$\overline{ClO} + 2HClO = \overline{ClO_3} + 2\overset{+}{H} + 2\overline{Cl}.$$

In schwach sauren, neutralen u. schwach alkal. Lsgg., in denen keine reichliche Sauerstoffentw. stattfindet, überwiegen die Rkk.:

$$\overline{Cl} + 3HClO = \overline{ClO_3} + 3\overset{+}{H} + 3\overline{Cl}$$

$$\overline{ClO} + 2HClO = \overline{ClO_3} + 2\overset{+}{H} + 2\overline{Cl}.$$

In stärker alkal. Lsg., also bei reichlicher Sauerstoffentw., finden hauptsächlich die Rkk. statt:

$$\overline{Cl} + 3O = \overline{ClO_3}$$

$$\overline{ClO} + 2O = \overline{ClO_3}.$$

(Z. anorg. Ch. **22**. 33—90. 28/10. [8/8.*] Dresden. Anorg.-chem. Lab.) Bodl.

F. Förster, *Entgegnung auf die Bemerkungen des Herrn H. Wohlwill.* (Vergl. Z. f. Elektrochemie **6**. 227; C. **99**. II. 858.) Der Vf. hebt Wohlwill gegenüber hervor, dafs er die Frage gar nicht erörtert hatte, ob die Bildung der freien unterchlorigen S. an der Anode durch Entladung von $\overline{OH}$- oder von $\overline{ClO}$-Ionen zustande komme, da für das Endergebnis dadurch gar keine Änderung herbeigeführt wird. Die Annahme von Wohlwill, dafs das an der Anode entladene oder sekundär frei gewordene Chlor oxydierend auf die unterchlorige S. einwirken könne, ist durch die Unterss. von Vf. und Jorre widerlegt worden; Chlor vermag das Hypochlorit nicht zu Chlorat zu oxydieren. Für die Entscheidung der Frage nach der elektrolytischen Entstehung der Chlorate war die Anwendung möglichst niedriger Spannungen ausgeschlossen. (Z. f. Elektrochemie **6**. 253—56. 26/10. Dresden.) Bodländer.

H. Ley, *Studien über die hydrolytische Dissociation der Salzlösungen.* Es wurde der Grad der hydrolytischen Dissociation nach der Inversionsmethode, der Methylacetatmethode u. dem Gang der Leitfähigkeiten bei der Verdünnung bestimmt. Zur Bestimmung der Hydrolyse verd. Metallsalzlsgg. eignet sich die Zuckerinversionsmethode; dabei ist als Konstante für Wasserstoffionen bei 100° der Wert 16,8 anzuwenden. Der Einflufs der Temperatur auf die Konstante läfst sich auch oberhalb 40° durch die van't Hoff-Arrhenius'sche Formel berechnen. Auch Neutralsalze invertieren merklich bei höherer Temperatur; doch ist der Inversionsvorgang ein unregelmäfsiger. Lanthanchlorid und Cerchlorid üben eine starke Wirkung, die aber nicht auf Hydrolyse beruht. Für die Hydrolyse des Aluminiumchlorids u. Berylliumchlorids liefs sich die angenäherte Geltung der Arrhenius'schen Formeln nachweisen. Die Basizität des Berylliumhydroxyds ist elfmal so grofs, als die des Aluminiumhydroxyds. Die nach der Methylacetatmethode bei 100° erhaltenen Zahlen sind von derselben Gröfsenordnung, wie die nach der Inversionsmethode gefundenen. Lithiumsalze sind nicht merklich hydrolysiert. Kupfersalze bewirken trotz saurer Rk. geringe Inversion. Berylliumsalze sind ziemlich stark, Magnesium- und Zinksalze kaum hydrolysiert. Die Quecksilbersauerstoffsalze sind äufserst stark hydrolysiert, während die Kadmiumsalze sehr geringe Hydrolyse zeigen. Die Aluminiumsalze sind sehr stark, die Chloride des Cers und Lanthans äufserst wenig hydrolysiert. Die Bleisalze sind deutlich hydrolysiert, aber weniger als die Berylliumsalze. Es scheint, dafs die Hydrolyse der Bleisalze mit der Zeit zunimmt. Aus der Leitfähigkeit läfst sich die Hydrolyse angenähert bestimmen. Eine auffallend geringe Leitfähigkeit, die mit der Verdünnung nur wenig steigt, zeigen die Acetate des Kadmiums, Cers und Lanthans. Die Acetate von Aluminium, Quecksilber u. Blei, welche sehr stark hydrolysiert sind, haben bei kleinen Verdünnungen abnorm niedrige Leitfähigkeiten. Es wurde die starke Zunahme der Hydrolyse des W. bei steigender Temperatur in Verss. am Aluminiumchlorid bestätigt. (Z. physik. Ch. **30**. 193—257. 1/11. Würzburg. Chem. Inst.) Bodländer.

Azariah T. Lincoln. *Die elektrische Leitfähigkeit von nicht-wässerigen Lösungen.* Die Abhandlung bildet eine Fortsetzung und Vervollständigung der von Kahlenberg und Lincoln (The Journ. of Physical Chem. **3**. 12; C. **99**. I. 810) über die Dissociationsverhältnisse von Salzen in nicht-wss. Lsgg. unternommenen Unters. — Es wurde unters. die Leitfähigkeit von Lsg. von wasserfreiem $FeCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$ u. $HgCl_2$ in Allylalkohol, Benzylalkohol, Paraldehyd, Salicylaldehyd, Furfurol, Methylpropylketon, Acetophenon, Monochloressigsäureäthylester, Cyanessigsäureäthylester, Oxalsäureäthylester, Benzoësäureäthylester, Amylnitrit, Nitrobenzol, o- und m-Nitrotoluol, Benzonitril, Piperidin und Chinolin, sowie aufser jenen Salzen von $AgNO_3$, AgCN, $Pb(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $Hg(CN)_2$, HgJ_2, Ag-Tartrat und $CoCl_2$ in Pyridin. Im Anschlusse an diese Ergebnisse, sowie unter Heranziehung derjenigen zahlreicher anderer Forscher werden die früher erwähnten Beziehungen zwischen gewissen Eigenschaften der Lösungsmittel und der Fähigkeit der damit bereiteten Lsgg. von Salzen, den Strom zu leiten, erörtert. Eine eindeutige Abhängigkeit der Leitfähigkeit von dem Werte der Dielektrizitätskonstante oder dem Associationskoeffizienten oder der chemischen Natur des Lösungsmittels ist nicht zu erkennen. Jedenfalls liegen die Verhältnisse weniger einfach als in wss. Lsgg. Zu erwähnen ist, dafs es nicht gelungen ist, die Endleitfähigkeit in vielen Fällen zu bestimmen. Das molekulare Leitvermögen nimmt meistens mit der Verdünnung ab, in einigen Fällen jedoch zu; ebenso liegen die Verhältnisse für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur. (The Journ. of Physical Chem. **3**. 457—94. Okt. [15/7.] University of Wisconsin. Laboratory of Physical Chemistry.) Böttger.

A. Hantzsch und **F. Sebaldt**, *Über den Zustand wässeriger Ammoniak- und*

Aminlösungen. Es ist unentschieden, ob das Ammoniak in wss. Lsgg., soweit es nicht in Form von NH_4- u. OH-Ionen vorhanden ist, Moleküle NH_4OH oder NH_3 bildet. Gegen die Existenz der Moleküle NH_4OH spricht die starke Zunahme der Affinität beim Übergang vom Trimethylamin zum Tetramethylammoniumhydroxyd, während vom Ammoniak bis zum Trimethylamin der Ersatz des Wasserstoffs durch CH_3 die Affinitätskonstante nur unwesentlich erhöht. Es spricht das dafür, dafs der Unterschied nur darin zu suchen ist, dafs das Tetramethylammoniumhydroxyd als solches beständig ist, während die niedrigeren Homologen einschliefslich des Ammoniaks keine beständigen Hydrate in wss. Lsg. bilden. Es wurde versucht, über diese Frage durch Prüfung der Verteilung von Basen zwischen zwei Lösungsmitteln zu entscheiden. Es ist anzunehmen, dafs in organischen Fll. sich nur die wasserfreien Amine lösen werden. Es wurde untersucht die Verteilung von Ammoniak zwischen W. u. Chlf., von Piperidin zwischen W. und Bzl. von Trimethylamin und Triäthylamin zwischen W. u. Toluol und von Pyridin zwischen W. u. Bzl. In allen diesen Fällen verschiebt sich bei Steigerung der Temperatur das Verteilungsverhältnis so, dafs die Löslichkeit in der organischen Fl. gröfser wird, bis sie einen Grenzwert erreicht, oberhalb welches eine weitere Temperatursteigerung nur eine unerhebliche Änderung des Verteilungsverhältnisses herbeiführt. Letzteres Verhalten ist bei der Verteilung der meisten anderen Stoffe das Normale. Wenn es bei den Aminen nicht zutrifft, so ist der Grund hierfür darin zu suchen, dafs die Temperatursteigerung in der wss. Lsg. einen Zerfall der Hydrate bedingt, und dafs erst, wenn dieser vollständig ist, weitere Temperatursteigerung das Verteilungsverhältnis wenig beeinflufst. Es sind aber die Hydrate nicht als wirkliche Ammoniumhydroxyde aufzufassen, sondern als Additionsverbb. vom Schema $N(CH_3)_3 \cdot H_2O$. Beim Ammoniak kann man nicht einmal die Existenz eines solchen Hydrats annehmen, weil bei ihm der Temperaturkoeffizient der Verteilung sehr klein ist.

Es wurde ferner das Verteilungsverhältnis und sein Temperaturkoeffizient untersucht bei Blausäure zwischen W. und Bzl., bei Cyanessigs. und Essigs. zwischen W. u. Bzl. und W. und Ä., bei Quecksilberchlorid und Eisenrhodanid zwischen W. und Ä. Grofse Temperaturkoeffizienten, u. zwar solche, nach denen bei steigender Temperatur die relative Löslichkeit in der organischen Fl. zunimmt, zeigen nur Cyanessigs. und Eisenrhodanid; Blaus. zeigt einen ziemlich beträchtlichen Temperaturkoeffizienten von umgekehrtem Vorzeichen. Dafs auch SS. u. Salze, die doch keine den Ammoniumhydroxyden vergleichbare Verbb. geben können, grofse Temperaturkoeffizienten haben, spricht dafür, dafs auch bei den Aminen nur Hydrate von der Art der Krystallwasserverbb. in den Lsgg. bestehen.

Beim Piperidin ergab sich, dafs Piperidiniumchlorid keinen Einflufs auf die Verteilung zwischen W. und Bzl. ausübt, während Zusatz von Natronlauge einen erheblichen Einflufs ausübt. Das Verteilungsverhältnis bei der Abwesenheit von Zusätzen verschiebt sich bei steigender Verdünnung sehr stark zu Gunsten der Lsg. in Bzl., ohne dafs diese Thatsache etwa durch Bildung von Doppelmolekülen im Bzl. erklärt werden könnte.

Es wurde gelegentlich dieser Unterss. die Löslichkeit von W. in Bzl. bei 25° bestimmt. Sie beträgt 0,013%. Enthält das Bzl. Piperidin, so sinkt die Löslichkeit auf 0,0054%. Es wurden ferner die Affinitätskonstanten einiger Basen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Es zeigt sich ein Wachstum zwischen 0 u. 35—40°, während bei weiterer Temperaturerhöhung die Affinitätskonstanten sich nicht erheblich ändern. Zwischen 0° und der Temperatur des Maximums beträgt der Zuwachs der Konstanten bei Allylamin 32%, Ammoniak 35%, Piperidin 41%, Dimethylamin 53%, Benzylamin 54%, Triäthylamin 128%, Trimethylamin 172%. (Z. physik. Ch. **30**. 258—99. [1/11.] Würzburg.) BODLÄNDER.

K. Auwers, *Über den Einfluſs der Natur des Lösungsmittels auf das kryoskopische Verhalten von Phenolen. Nach Versuchen von H. M. Smith und W. Bartsch.* Die Verbb., die kryoskopisch ein zu groſses Molekulargewicht ergeben, lassen sich in zwei Klassen einteilen, je nachdem das Molekulargewicht bei steigender Konzentration sich asymptotisch dem Doppelten des Normalen nähert oder, ohne einen Grenzwert zu erreichen, beständig wächst. Für die Stoffe der ersten Klasse läſst sich eine mit der Konzentration zunehmende Association nicht nachweisen, weil das Massenwirkungsgesetz keine mit der Erfahrung übereinstimmenden Molekulargewichte giebt. Noch weniger genügt die Annahme der Association zur Deutung der Anomalien bei den Stoffen der zweiten Klasse. Der Vf. prüfte, ob etwa die Anomalien mit dem F. oder der Depressionskonstante des Lösungsmittels zusammenhängen. Ein solcher einfacher Zusammenhang besteht nicht. Experimentell bestimmt wurden die Depressionskonstanten von:

Nitrobenzol	m-Dinitrobenzol	p-Nitrotoluol	2,4-Dinitrotoluol	2,4-Trinitrotoluol
70	106	78	89	115

p-Chlornitrobenzol	p-Dichlorbenzol	p-Chlorbrombenzol	p-Dibrombenzol	Benzil
109	77	92	124	105

Dagegen lieſsen sich regelmäſsige Beziehungen zwischen der Konstitution des Lösungsmittels und ihrer anomalisierenden Tendenz nachweisen. Es wurden als Lösungmittel die oben genannten Stoffe und auſserdem Naphtalin benutzt. Die gelösten Stoffe waren p-Nitrophenol und andere substitutierte Phenole, p-Oxybenzoësäuremethylester und p-Oxybenzaldehyd. Es ergab sich, daſs nicht nur das Anomalisierungsvermögen eines Lösungsmittels an sich, sondern auch dessen Grad in gesetzmäſsiger Weise von der Konstitution des Lösungsmittels abhängt. Dabei wirken dieselben Substituenten anders, wenn sie in das Lösungsmittel, als wenn sie in den gelösten Stoff eintreten. Nitrogruppen verringern die Anomalie eines gelösten Phenols, sind aber ohne erheblichen Einfluſs auf die Tendenz des Lösungsmittels, Anomalien hervorzurufen; dagegen steigern Halogene das Anomalisierungsvermögen des Lösungsmittels, beeinflussen aber nicht die Anomalie des gelösten Stoffes. Hydroxyle vermehren die letztere, vermindern die erstere. Eine genauere Feststellung des Einflusses der einzelnen Gruppen und Stellungen auf die Anomalisierungstendenz des Lösungsmittels bleibt vorbehalten. (Z. physik. Ch. **30**. 300—40. [1/11.] Heidelberg.)

BODLÄNDER.

Meyer Wildermann, *Über die Geschwindigkeit der Reaktion vor vollständigem Gleichgewicht und vor dem Übergangspunkte. Der wahre Sinn des Gesetzes des chemischen Gleichgewichtes heterogener Systeme. Das Gesetz der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen etc.* (vergl. Proceedings Chem. Soc. **15**. 175; C. **99**. II. 241). Von den Folgerungen, die der Vf. aus seinen Versuchen und theoretischen Erwägungen zieht, können hier nur einige mitgeteilt werden. Unter oder über dem vollständigen Gleichgewichte und dem Übergangspunkte findet nur eine der beiden entgegengesetzten Rkk. statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit dabei wird nicht durch die Massen oder totalen Konzentrationen und die Berührungsfläche, sondern durch die Entfernung vom Punkte des Gleichgewichtes und die Berührungsfläche bestimmt. Das vollständige Gleichgewicht u. der Übergangspunkt sind nicht dynamisch, sondern statisch. Die chemische Wechselwirkung von Stoffen ist nur auf homogene Systeme beschränkt, wobei das Gesetz der Massenwirkung das regulierende Prinzip ist. Hier finden die entgegengesetzten Rkk. gleichzeitig statt. Dagegen ist die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Teilen eines heterogenen Systems nur auf den Transport desselben Stoffes aus einem Teil des Systems in den anderen beschränkt, wobei die Berührungsfläche der reagierenden Teile des Systems und die

Entfernung vom Punkte des Gleichgewichtes das regulierende Prinzip ist. Vor dem Gleichgewichte in einem aus festen Körpern und Gasen bestehenden System ist die Konzentration des in beiden Phasen vorhandenen Stoffes in der Gasphase nicht konstant, sondern abhängig von den Konzentrationen der übrigen Bestandteile der Gasphase und der Berührungsfläche der festen und gasförmigen Substanz. (Z. physik. Ch. **30**. 341—82. 1/11. DAVY-FARADAY-Lab.) BODLÄNDER.

Wilhelm Eidmann, *Ein Beitrag zur Erkenntnis des Verhaltens chemischer Verbindungen in nichtwässerigen Lösungen.* (Vergl. NAUMANN Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 999; C. **99**. I. 1149). In *Aceton* sind die folgenden Stoffe löslich: $AlBr_3$, $Al(NO_3)_3$, $(NH_4)_2B_4O_7$, NH_4Br, NH_4J, NH_4NO_3, NH_4ClO_4, $(NH_4)_2S_2O_8$, $BaBr_2$, $Ba(ClO_3)_2$, BaJ_2, $Ba(NO_2)_2$, Br_2, $CdBr_2$, $CdCl_2$, CdJ_2, $Cd(NO_3)_2$, $CaNO_3$, $CaBr_2$, $Ca(ClO_3)_2$, $CaCl_2$, CaJ_2, $CeBr_3$, $CeCl_3$, CeJ_3, $Ce(NO_3)_3$, $Di_2(NO_3)_6$, $FeCl_3$, $FeCl_2$, $Cr_2(NO_3)_6$, J_2, KBr, KJ, KNO_3, $KMnO_4$, $HgJ_2 \cdot 2KJ$, $CoBr_2$, $CoCl_2$, CoJ_2, $CuBr_2$, $CuCl_2$, $La_2(NO_3)_6$, $Li_2B_4O_7$, LiBr, LiCl, LiJ, $LiNO_3$, $MgBr_2$, $Mg(ClO_3)_2$, MgJ_2, $PdCl_2$, $PtCl_4$, $HgBr_2$, $HgCl_2$, HgJ_2, RbBr, $RbNO_3$, S, $AgNO_3$, $AgNO_2$, $SrCl_2$, $Sr(NO_3)_2$, $TlNO_3$, UBr_4, UO_2Cl_2, UO_2J_2, $UO_2(NO_3)_2$, $BiCl_3$, $ZnCl_2$, ZnJ_2, $SnCl_4$, $SnCl_2$, SnJ_4. In Aceton unlöslich sind: $Al(OH)_3$, Al_2O_3, Ammoniumcarbonat käuflich, NH_4Cl, $NH_4H_2PO_2$, NH_4AsO_2, $(NH_4)_2HPO_3$, $(NH_4)_4P_2O_7$, $(NH_4)_2SiF_6$, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2SO_3$, $(NH_4)_2HAsO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4HCO_3. $NH_4H_2PO_4$, NH_4HSO_4, NH_4HSO_3, $(NH_4)_3PO_4$, Sb_2O_3, As_2O_3, $Ba(BrO_3)_2$, $BaCO_3$, $BaCl_2$, $Ba(OH)_2$, $Ba(JO_3)_2$, BaO, BaO_2, $PtCl_2$, PtJ_2, PbO, PbO_2, Pb_3O_4, CdO, CdS, CsCl, Cs_2SO_4, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, CaO, $CaHPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CrCl_3$, Cr_2O_3, Fe_2O_3, $FeSO_4$, $KBrO_3$, K_2CO_3, $KClO_3$, KCl, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, KOH, KNO_2, $K_2H_2Sb_2O_7$, K_2SO_4, K_2S, CuBr, $CuCO_3$. $Cu(OH)_2$, CuCl, CuF_2, CuJ, CuO, $CuSO_4$, CuS, Cu_2S, Li_2CO_3, LiF, LiOH, $LiBO_2$, Li_3PO_4, Li_2SiF_6, Li_2SO_4, $MgCO_3$, $Mg(OH)_2$, MgO, $MgSO_4$, MnO_2, $MnSO_4$, $NaHCO_3$, $NaHSO_3$, $NaNH_4HPO_4$, Na_2CO_3, NaCl, NaOH, Na_2SO_4, $NiCl_2$, $NiSO_4$, P_2O_5, HgBr, HgCl, HgO, HgS, RbCl, Rb_2SO_4, AgBr, Ag_2CO_3, AgCl, AgJ, Ag_2O, Ag_3PO_4, $Ag_4P_2O_7$, Ag_2SO_4, SiO_2, $SrCO_3$, $Sr(OH)_2$, $Sr(BO_2)_2$, SrO, $SrSO_4$, SrS, SrO_2, TlBr, TlJ, Bi_2O_3, $ZnCO_3$, ZnO, $ZnSO_4$, SnS_2, SnS.

Vom *Kupferchlorid*, l. sich bei 18° 1 g in 34,68 g Aceton. Die Lsg. hat $D^{18}{}_4$ 0,8154 und ist frisch dunkel-gelbgrün, nach einiger Zeit hell gelbbraun. Mit Zinnchlorür giebt die Lsg. einen Nd. von Kupferchlür, mit Calciumbromid einen Nd. von Kupferbromür unter Entbindung von Brom. Mit Jodiden reagiert die Acetonlsg. unter Entbindung von Jod und Abscheidung von Kupferjodür. Quecksilberjodid reagiert nicht mit dem Kupferchlorid, wohl aber Kaliumquecksilberjodid. Beim Einleiten von Ammoniak in eine Acetonlsg. des Kupferchlorids fällt ein blaugrüner Nd. der Formel $CuCl_2 \cdot 2NH_3$. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff ändert sich die Farbe der Acetonlösung in Tiefbraun. Die Rkk. der Acetonlsg. gegen Metalle werden beschrieben. *Kupferbromid* löst sich in Aceton mit dunkelgrüner Farbe; aus der Lsg. scheidet sich nach einiger Zeit Kupferbromür ab. Mit Quecksilberchlorid reagiert eine frische Lsg. von Kupferbromid unter Aufhellung und B. von $CuCl_2$ u. $HgBr_2$. *Kupferchlorür*, in Aceton suspendiert, reagiert mit Chlor, Brom und Jod unter B. von Kupferchlorid. Quecksilberchlorür, in Aceton suspendiert, giebt mit Chlor Quecksilberchlorid, mit Brom das Bromid und Chlorid, mit Jod das Jodid und Chlorid. Mit Zinnchlorür reagiert Quecksilberchlorid unter Abscheidung von Quecksilberchlorür.

In *Methylal* sind löslich: $SbCl_3$, $Cd(NO_3)_2$, $FeCl_3$, $CuCl_2$, $HgCl_2$, HgJ_2, $Hg(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $BiCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $SnCl_2$; unl. in Methylal sind; $AlCl_3$, $BaCO_3$, $PbCl_2$, $CdCl_2$, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, $Ca(NO_3)_2$, CaO, CaS, $FeCl_2$, $K_2Cr_2O_7$, KOH, KJ, K_2S, CuCl, $MgCO_3$, MgO, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, $NiCl_2$, HgCl, HgO, AgCl, $SrCO_3$. In Methylal giebt Quecksilberchlorid mit Zinnchlorür Quecksilberchlorür, mit Ammoniak

einen weifsen Nd. der Formel $HgCl_2 \cdot 2NH_3$. Die Rkk. der Metalle auf Quecksilberchlorid werden beschrieben. (Inaugural-Diss. 1899. Giefsen. Lab. von A. NAUMANN.)

BODLÄNDER.

H. R. Carveth, *Über die p-Anisaldoxime.* Den Gegenstand der Unters. bildet das Studium der gegenseitigen Beziehungen der beiden p-Anisaldoxime vom Standpunkte des Phasengesetzes. — Das aus Ä. krystallisierte p-Anisantialdoxim hatte den F. 63°. Das Synaldoxim wurde durch Zers. des aus dem α-Oxim hergestellten Hydrochlorids durch verd. k. Lsg. von Kaliumcarbonat unter Kühlung mit Eiswasser gewonnen und zeigte den F. 132°. Die Schwankungen der Angaben anderer Forscher stehen mit den Erscheinungen in Zusammenhang, dafs die Stoffe sich auf einige Grade unterhalb des angegebenen F. verflüssigen, wenn auch nach erheblich längerer Zeit. — Das Gemisch, welches durch längeres Erhitzen, von beiden Formen ausgehend, erreicht wird, erstarrt bei 54,20°. Die Temperatur, bis zu welcher das Erhitzen fortgesetzt wird, hat dabei keinen wesentlichen Einflufs auf den Gleichgewichtszustand. Es gelang dem Vf. nicht, die Gleichgewichtskurve zu vervollständigen, weil das einmal geschmolzene Gemisch, wie erwähnt, bei 54,20° erstarrt. Der eutektische Punkt der beiden Stoffe liegt nur etwa 0,20° unterhalb jenes Punktes. — Die Ergebnisse über die Unters. des Hydrochlorids lassen sich dahin zusammenfassen, dafs es, entgegen den Angaben von HANTZSCH (Ber. Deutsch. chem. Ges. **26**. 929), wohl nur ein Hydrochlorid giebt; jedenfalls gelingt es nicht, wenn α als Ausgangsstoff dient, denselben unter gewöhnlichen Bedingungen wieder als erstes Prod. zu gewinnen. Durch Einleiten von Ammoniak in die äth. Lsg. des Hydrochlorids entsteht das unbeständige Synaldoxim. Dagegen besteht das Prod. aus einem an α reichen Gemisch, wenn ein Überschufs von NH_3 zur Einw. gelangt. Somit scheint letzteres die Umwandlung zu befördern. — Durch längeres Erhitzen der β-Form auf 100° mit A., Aceton, Bzl., Toluol, Xylol und PAe., in denen dieselbe weniger l. als die α-Form ist, erfolgt eine ziemlich langsam verlaufende Umwandlung in die α-Form, wie die Bestimmung des F. der entstandenen Krystalle erkennen läfst. In Bezug auf den Einflufs der Natur des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit des Vorganges ist zu erwähnen, dafs in Bzl.- und Toluollsg. die Umwandlung besonders langsam vor sich geht, weshalb besonders durch diese eine gute Trennung der beiden Modifikationen zu erzielen ist.

Zum Schlusse erwähnt der Vf. einige Angaben in der chemischen Litteratur, welche auf die Existenz von bisher unbekannten isomeren Verbb. schliefsen lassen, und weist auf Verss. hin, welche die Auffindung und Definition derartiger instabiler Formen ermöglichen. (The Journ. of Physical Chem. **3**. 437—51; Okt. Cornell Univ.)

BÖTTGER.

Edwin H. Hall, *Über die Beziehung zwischen Druck und Verdampfung.* Der Vf. leitet in der von NERNST in seinem Lehrbuche befolgten Weise einen strengeren Ausdruck in der Reaktionsisotherme ab, dessen Anwendung auf den speziellen Fall der Verdampfung einer Fl. oder eines festen Körpers zu der Beziehung $k_1 = e^{\frac{Pv_1 - B}{RT}}$ führt. k_1 ist die Konz. im Dampfraum, P der Gesamtdruck für die Flächeneinheit, den der verdampfende Stoff erfährt, und B eine mit der Temperatur veränderliche Konstante. (The Journ. of Physical Chem. **3**. 452—56. Oktober [1/7.] Cambridge.

BÖTTGER.

F. A. H. Schreinemakers, *Über das Gleichgewicht in Systemen mit drei Komponenten, in denen zwei oder drei flüssige Phasen vorhanden sein können.* A. Gleichgewicht im System: W., Ä. und Bernsteinsäurenitril (**98**. I. 974). B. Gleichgewicht im System: W., Benzoës. und Bernsteinsäurenitril (**98**. II. 325). C. Gleichgewicht

im System: W., A. und Bernsteinsäurenitril (**98**. II. 849.). (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] **3**. 1—78.) Böttger.

Organische Chemie.

Gust. Komppa, *Über die Konstitution einiger gesättigten Dicarbonsäuren.* Die *Brassylsäure* ist bis jetzt für die normale S. $HO_2C \cdot (CH_2)_{11} \cdot CO_2H$ gehalten worden. Vf. hat die *Undekamethylendicarbonsäure* synthetisch aus *Undecylensäureester*, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot (CH_2)_8 \cdot CH : CH_2$, durch Anlagerung von HBr, Umsetzung des Bromundecylsäureesters, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot (CH_2)_9 \cdot CH_2Br$, mit Na-Malonester und Abspaltung von CO_2 aus der Tricarbons. gewonnen. Sie ist mit der Brassyls. aus Brassidins., Erukas. u. Behenols. nicht identisch, diese hat daher eine verzweigte Kette. Dafs bei der Anlagerung von HBr an Undecylensäureester das Brom nicht etwa an das sekundäre C-Atom unter B. des Esters $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot CHBr \cdot CH_3$ geht, hat Vf. dadurch bewiesen, dafs die von Nördlinger (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2356; C. **90**. II. 427) aus der Bromundecyls. durch KCN dargestellte *Dekamethylendicarbonsäure* die normale S., $HCO_2 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CO_2H$, ist. Sie ist nämlich identisch mit der durch Elektrosynthese aus *n-Pimelinsäure* entstehenden S.:

$$2R \cdot CO_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot CO_2K = 2CO_2 + K_2 + R \cdot CO_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot (CH_2)_5 \cdot CO_2R.$$

Diese ist sicher normal. Ebenso wie Brassyls. haben dann auch die *Brassidinsäure*, *Erukasäure* u. *Behenolsäure* nicht die ihnen zugeschriebene normale Struktur.

Brassylsäure, aus Erukas. durch HNO_3 gewonnen, liefs sich nur unter grofsen Verlusten durch Dest. u. Krystallisation des Methylesters reinigen. Eigenschaften:

	Brassyls.	n. Undekamethylendicarbons.
F. der Säure	114°	82°
„ des Methylesters . .	35°	flüssig
Kp. des „ . .	326—328°	319—321°
F. des Amids	177°	150,5°

Undekadimethylendicarbonsäure. Darst.: *Undecylensäure* wird in den *Methylester* durch Erhitzen mit Methylalkohol und 10% konz. Schwefels. verwandelt; Kp_{10}. 124°; er addiert bei Zimmertemperatur HBr unter B. von *Bromundecylsäuremethylester*, Kp_{10}. 165°, $Kp_{6,5}$. 158°. Dieser reagiert schon in der Kälte mit Natriummalonester, schliefslich wird bis zur Neutralität gekocht. Der *Tricarbonsäureester*, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot (CH_2)_9 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2CH_3)_2$, Öl, Kp_{10}. 223—224°, liefert bei der Verseifung eine ölige S., die bei 125° CO_2 abspaltet unter B. von *Undekamethylendicarbonsäure*, $C_{13}H_{24}O_4$, die, wenn ölig, beim Reiben mit konz. Salzs. erstarrt. Krystallinisches Pulver aus Bzl.; kleine, farblose, flache Nadeln aus verd. A. In 9660 Tln. W. bei 15° l., viel leichter in organischen Mitteln. $C_{13}H_{22}O_4Ag_2 \cdot C_{13}H_{22}O_4Ba$, weifses, krystallinisches Pulver, in W. l. — *Undekamethylendicarbonsäureamid*, $C_{13}H_{26}N_2O_2$. Kurze, farblose Nadeln aus verd. A. In W. unl., in h. A. ll. — *Undekamethylendicarbonsäuredimethylester*, $C_{15}H_{28}O_4$. Farblose, ziemlich dicke Fl. $D^{20}{}_{20}$. 0,9697.

Die Elektrosynthese der *Dekamethylendicarbonsäure* wurde nach Crum-Brown u. Walker (Liebig's Ann. **261**. 121; C. **91**. I. 217) ausgeführt. Das Estersalz der n-Pimelins. wurde durch partielle Verseifung des Diäthylesters mit alkoh. Kali gewonnen. Bei seiner Elektrolyse entstehen nach Melonen riechende Gase u. der ölige *Diäthylester* der *Dekamethylendicarbonsäure*, der bei der Verseifung die *Säure* $C_{12}H_{22}O_4$ liefert. Feine, flache Nadeln aus h. W., F. 125,5—127°. In 100 Tln. W. von 23° lösen sich 0,0059 Tle. u. bei 100° 0,105 Tle. S. $C_{12}H_{20}O_4Ag_2$. Die Eigenschaften stimmen

mit denen der S. von NÖRDLINGER. (Festschrift d. Polytechnischen Instituts zu Finnland. [April]. Helsingfors.) RASSOW.

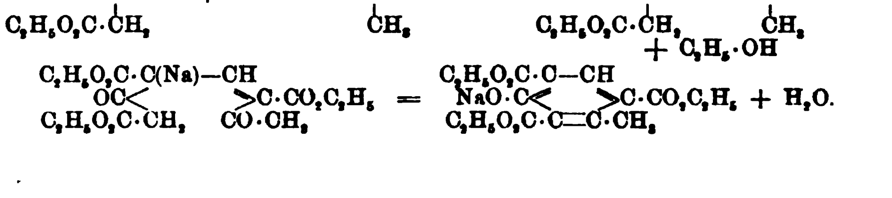
Fr. Fichter und **Albert Krafft**, *Über Vinylessigsäure.* J. WISLICENUS hat kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2047; C. **99**. II. 362) eine für Vinylessigsäure, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot COOH$, angesehene S. erhalten, indem er β-Oxyglutars. durch HBr in β-Bromglutarsäure überführte und letztere mit Alkali behandelte. Die Vff. beobachteten, dafs wenn man *β-Oxyglutarsäure*, $HOOC\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot COOH$, im luftverd. Raum destilliert, in dreimal so grofser Menge als Glutakons., $HOOC\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot COOH$, eine S. $C_4H_6O_2$ von folgenden Eigenschaften entsteht: leicht flüchtiges, hygroskopisches, im Kältegemisch nicht erstarrendes Liquidum; Kp_{12-14}. 70 bis 71°; Kp_{760}. 168°. — Ca-Salz. Aus h. Lsg., $(C_4H_5O_2)_2Ca + H_2O$, aus k. verdunstender Lsg., $Ca(C_4H_5O_2)_2 + 2H_2O$. — Ba-Salz, $(C_4H_5O_2)_2Ba + 2H_2O$. — Ag-Salz, $C_4H_5O_2Ag$. — Obwohl diese S. mit der *Isokrotonsäure* eine auffallende Ähnlichkeit zeigt, so glauben die Vff. doch, dafs hier *Vinylessigsäure* vorliegt, da, falls ihre S. in der That mit Isokrotons., $\begin{array}{c}H\cdot C\cdot COOH\\ \Vert\\ H_3C\cdot C\cdot H\end{array}$, identisch wäre, die Annahme einer sterischen Isomerie zwischen letzterer S. und Krotons., $\begin{array}{c}H\cdot C\cdot COOH\\ \Vert\\ H\cdot C\cdot CH_3\end{array}$, nicht mehr aufrecht erhalten werden könnte. Die B. von Vinylessigs. aus β-Oxyglutars. wäre so zu deuten, dafs primär die β-Laktons., $\begin{array}{l}CH_2-CH\cdot CH_2\cdot COOH\\ \vert \qquad \vert\\ CO-O\end{array}$, entsteht, welche dann CO_2 abgeben müfste. Aus Glutakons., $HOOC\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot COOH$, kann die S. nicht entstanden sein, weil diese bei der Destillation im Vakuum nach BUCHNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 882; C. **94**. I. 890) fast glatt in das Anhydrid übergeht, ebensowenig aus β-Oxybutters., $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot COOH$, welche unter den Versuchsbedingungen bei ca. 130° unzers. siedet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2799–2800. 13/11. [18/10.] Univ.-Lab. Basel.) STELZNER.

Siegfried Ruhemann u. **Alfred V. Cunnington**, *Untersuchungen der Säuren der Acetylenreihe.* Es ist kürzlich gezeigt worden (J. Chem. Soc. London **75**. 778; C. **99**. II. 608), dafs Acetessigester und Benzoylessigester auf Acetylendicarbonsäureester anders einwirken, als auf Phenylpropiolsäureester. Vff. untersuchen nun das Verhalten der letzteren beiden Verbb. gegen andere Substanzen. Insbesondere wird die Addition von Basen studiert, um zu prüfen, ob hierbei Ringbildungen stattfinden. *Diäthylamidozimmtsäureester*, $COOC_2H_5\cdot CH:C(C_6H_5)N\cdot(C_2H_5)_2$. Man erhitzt äquivalente Mengen Diäthylamin u. Phenylpropiolsäureester 6—8 Stdn. auf 100°. Gelbliches Öl, Kp_{14}. 188°, $D^{19}{}_{19}$. 1,038. *Piperidylmaleïnsäureester*, $COOC_2H_5\cdot CH:C(C_5\cdot NH_{10})\cdot COOC_2H_5$. Piperidin und Acetylendicarbonsäureester werden in äther. Lsg. vereinigt. Gelbliches Öl, Kp_{16}. 210°, $D^{26}{}_{26}$. 1,0920. *Diäthylamidomaleïnsäureester*, $COOC_2H_5\cdot CH:C(COOC_2H_5)N(C_2H_5)_2$, wird analog dargestellt. Gelbliches Öl, Kp_{18}. 180°, $D^{25}{}_{25}$. 1,052. Hydroxylamin und Harnstoff bilden keine Additionsprodukte, sondern folgende Verbb.: *Phenylpropiolhydroxamsäure*, $C_6H_5\cdot C{\equiv}C\cdot C(NOH)\cdot OH$. Die berechneten Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumäthylat werden in alkoh. Lsg. zusammengebracht und Phenylpropiolsäureester zugesetzt. Farblose Nadeln aus h. W., F. 168—169°, wl. in W. Die alkoh. Lsg. giebt mit Eisenchlorid tiefrote Färbung und Nd. — Ba-Salz, $(C_9H_6NO_2)_2Ba + 2H_2O$. Farblose Platten. Ag-Salz, $C_9H_6NO_2Ag$. Gelatinöser Nd. Methylester, $C_9H_6NO_2CH_3$. Aus dem dem Silbersalz und Jodmethyl. Farblose Nadeln aus A., wl. in Ä., F. 72°. *Phenylpropiolsäureureïd*, $C_6H_5\cdot C:C\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Beim Stehenlassen von Harnstoff und Phenylpropiols. in alkoh. oder äther. Lsg. Gelbe Nadeln aus Wasser oder A.,

F. 220°. Ag-Salz, $C_{16}H_7N_2O_2Ag$. *Benzalphenylglyoxalidon*, $C_6H_5\cdot CH:C \cdot CO$ / $HN\cdot C(C_6H_5)$ >N. Die alkoh. Lsg. von 2 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. Benzamidinchlorhydrat wird mit 1 Mol. Phenylpropiolsäureester stehen gelassen. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 274°, sll. in Wasser.

Läfst man auf eine Lsg. von Phenylpropionsäureester in Tetrachlorkohlenstoff Brom einwirken, so entsteht im direkten Sonnenlicht *Dibromzimmtsäureester*, $C_6H_5\cdot CBr\cdot CBr\cdot COOC_2H_5$. Gelbliches Öl, Kp_{10}. 174—174,5°, $D^{17}{}_{17}$. 1,6209. Wird durch Kalilauge leicht hydrolysiert. Dabei entstehen **beide** schon bekannten, stereoisomeren Dibromzimmtss. (Roser u. Haselhoff, Liebig's Ann. **247**. 139). Natriummalonsäureester wirkt auf Dibromzimmtsäureester nicht ein. Läfst man Brom auf eine Lsg. von Acetylendicarbonsäureester in Tetrachlorkohlenstoff einwirken, so entsteht Dibrommaleïnsäureester, der ebenfalls schon bekannt ist. Kp_{11}. 155—157°, $D^{25}{}_{25}$. 1,6978. Verseift man den Ester mit starker Kalilauge, so entsteht Dibrommaleïns. neben etwas Dibromfumarsäure. Dibrommaleïnsäureester reagiert im Gegensatz zum Dibromzimmtsäureester leicht mit Natriummalonester. Löst man 1 Mol. des ersteren mit $2^1/_2$ Mol. Malonsäureester und $2^1/_2$ Mol. Natriumäthylat in absol. A., so entsteht ein Öl, das zum gröfsten Teil den Kp_{18}. 190—230° zeigt. Dasselbe erstarrt zum Teil u. ist *Äthantetracarbonsäureester*, $(COOC_2H_5)_2\cdot CH\cdot CH(COOC_2H_5)_2$. Farblose Nadeln aus A., F. 76°. Die höher siedende Fraktion enthält zweifellos Propantetracarbonsäureester, doch liefs sich derselbe nicht rein darstellen. Der Äthantetracarbonsäureester ist identisch mit der von Pum (Monatshefte f. Chemie **9**. 446) für *Dimalonylmaleïnsäureester* gehaltenen Verb. (J. Chem. Soc. London **75**. 954 bis 963. November. Cambridge. Gonville und Caius College.) Posner.

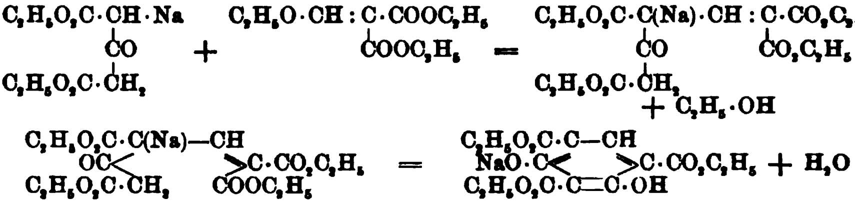
G. Errera, *Untersuchungen über gemischte Methenylverbindungen. I. Einwirkung von Äthoxymethylenacetessigester auf Acetondicarbonsäureester.* Die Kondensation des Äthoxymethylenacetessigesters, -malonesters und -acetylacetons mit Acetessigester, Malonester oder Aceton führt nach Claisen (Liebig's Ann. **297**. 1; C. **97**. II. 833) leicht zu Methenylverbindungen; dagegen ist es schwierig, gemischte Methenylverbindungen herzustellen, weil sich fast immer, neben den gesuchten Körpern, die beiden einfachen Methenylabkömmlinge in gröfserer Menge bilden. So liefsen sich z. B. aus dem Einwirkungsprodukte von Äthoxymethylenmalonester auf Methylphenylpyrazolon lediglich Methenylbismethylphenylpyrazolon und Dicarboxyglutakonsäureester isolieren. Eine gemischte Methenylverbindungen, den Cyancarboxyglutakonsäureester, hat der Verfasser dagegen, wenn auch in unreinem Zustande, aus Cyanessigester und Äthoxymethylenmalonester bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1241; C. **98**. II. 110) erhalten. — Ein Fall, in welchem die B. der gemischten Methenylverb., bezw. ihres cyklischen Anhydroprod., in reichlicher Menge eintritt, ist der folgende: Fügt man zu einer alkoh. Lsg. von *Natriumacetondicarbonsäureester* mit A. verd. *Äthoxymethylenacetessigester* unter Kühlung hinzu, vermischt nach 2 Stunden mit W. und übersättigt mit verd. Salzs., so fällt eine gelbe ölige Fl. (wahrscheinlich die gemischte Methenylverb., der *Acetondicarbonsäuremethenylacetessigester*) aus, die im Vakuum über Schwefels. unter Abspaltung von H_2O zum *Methyloxytrimesinsäureester* erstarrt. Die Rk. verläuft nach folgendem Schema: .



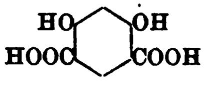
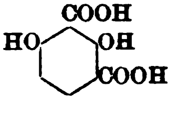
Der Ester scheidet sich aus PAe. in grofsen, rasch undurchsichtig werdenden Krystallen, aus verd. A. in kleineren durchsichtigen Kryställchen ab, welche nach La Valle monoklin sind; F. 47°; unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., weniger in Lg.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rotviolett. — Na-Salz, $C_{16}H_{19}O_7Na$. Verfilzte Nadeln aus A., die sich beim Kochen mit W., unter B. von methyloxytrimesindiäthylesters. Na zers. — Der *Methyloxytrimesinsäurediäthylester*, $CH_3 \cdot C_6H(OH)(COOH)(CO_2C_2H_5)_2$, kommt aus verdunstendem Toluol in durchsichtigen, glänzenden, monoklinen Kryställchen heraus, die ebenfalls von La Valle gemessen wurden: Nadeln aus Bzl. + PAe.; F. 137—138°; unl. in W.; wl. in Lg., leichter in Bzl.; sll. in A., Ä.; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rotviolett. — Na-Salz, $C_{14}H_{15}O_7Na + 3^1/_2H_2O$. In W. sll. Nädelchen; schm. bei etwa 65° im Krystallwasser; sintert, wasserfrei, gegen 130° und verwandelt sich bei 150° in eine klebrige Fl. — Ba-Salz, $(C_{14}H_{15}O_7)_2Ba + 4H_2O$ Nädelchen aus W.; wl. in k. W. — Die Konstitution des Methyloxytrimesinsäurediäthylesters hat sich in bezug auf die Stellung in Carboxäthylgruppen nicht mit Sicherheit ermitteln lassen. Erhitzt man die Verb. 2 Stunden unter 60 mm Druck auf 220—230°, so entwickelt sich lebhaft CO_2, und destillieren wenige Tropfen einer nach Kresol riechenden Fl. über; im Rückstand befinden sich Methyloxytrimesinsäuretriäthylester (s. oben) und eine Substanz, welche durch Kochen mit NaOH in *m-Oxyuvitinsäure*, $(CH_3)^1(HO)^2C_6H_2(COOH)_2^{4,6}$, übergeht. Letztere S. wurde bisher als nicht schmelzbar beschrieben; der Vf. erhielt sie aus verd. A. in Nädelchen, aus Essigsäure in silberglänzenden Blättchen, welche bei 295—298° unter Gasentw. schm.; swl. in sd. W., ll. in A., Ä., Aceton; mäfsig l. in Essigs.; unl. in Bzl., Lg., $CHCl_3$; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. rotviolett. — Bei der Esterifizierung durch 5-stündiges Kochen mit 3%ig. alkoh. Salzs. lieferte die Diäthylesters. 14% Triäthylester, eine Zahl, welche für bestimmte Schlüsse bezüglich der Frage, ob die COOH-Gruppe des Esters zwischen 2 Substituenten steht, nicht verwendbar ist — *Methyloxytrimesinsäuremonoäthylester*, $(CH_3)(OH)C_6H(COOH)_2 \cdot COOC_2H_5 + H_2O$, durch Kochen des Triäthylesters mit der berechneten Menge NaOH dargestellt; flache Nadeln aus W., die, wasserfrei, bei 224° unter Entw. von CO_2 schm.; ll. in A., Ä.; kl. in Bzl., Toluol; $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. rotviolett. — *Methyloxytrimesinsäure*, $(CH_3)^1(HO)^3C_6H(COOH)_3^{2,4,6} + 2H_2O$, entsteht durch Erwärmen ihrer Ester mit überschüssigem NaOH; kurze harte Nadeln aus W.; schm., entwässert, bei raschem Erhitzen um 257° unter Gasentw., erstarrt dann wieder und verflüssigt sich zum zweiten Male gegen 280°. — Der Ersatz des Phenolhydroxyls durch Chlor mittels PCl_5 gelang nicht. — Mononatriumsalz, $C_{10}H_7O_7Na + 3H_2O$. In W. wl. krystallinisches Pulver. — Das Di- und Trinatriumsalz sind in W. ll. — *Methyläthoxytrimesinsäuretriäthylester*, $(CH_3)(C_2H_5O)C_6H(COOC_2H_5)_3$, durch Kochen des Na-Salzes vom Methyloxytrimesinsäuretriäthylester mit Jodäthyl und A. erhältlich; gebliches Öl; Kp. ca. 365° unter Zers. — *Methyläthoxytrimesinsäuremonoäthylester*, $(CH_3)(C_2H_5O)C_6H(COOH)_2 \cdot COOC_2H_5$, durch kurzes Kochen des Triäthylesters mit verd. NaOH dargestellt; prismatische Krystalle aus W.; F. 195°; $FeCl_3$ giebt mit der wss. Lsg. eine braune Fällung. — Durch mehrstündiges Kochen des Triäthylesters oder der Esters. mit überschüssiger starker Natronlauge wurde die *Methyläthoxytrimesinsäure*, $(CH_3)^1(C_2H_5)^3C_6H(COOH)_3^{2,4,6}$, gewonnen; dieselbe scheidet sich aus verd. wss. Lsgg. mit 1 Mol. H_2O in warzenförmigen Nädelchen, aus stark konzz. Lsgg. dagegen in wasserfreien Krusten ab, welche bei 242—243° schm. — Die Bromierung der Methyloxytrimesins. in Bzl. ergiebt fast ausschliefslich *Dibrom-γ-kresotinsäure*, $(CH_3)^1(HO)^3C_6H(Br_2)^{2,6}(COOH)^4$, (Nädelchen aus verd. A., F. 232—234; wurde auch aus γ-Kresotins. und Brom in essigs. Lsg. erhalten); beim Arbeiten in wss. Lsg. bildet sich daneben auch das in Bzl. ll., bei 82° schm. *Tribrom-m-kresol*, $(CH_3)^1(HO)^3C_6H(Br_3)^{2,4,6}$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2776—92. 13/11. [Juli]. Univ.-Lab. Messina.) Stelzner.

G. Errera, *Untersuchungen über gemischte Methenylverbindungen. II. Ein-*

wirkung von Äthoxymethylenmalonsäureester auf Acetondicarbonsäureester. Wie bei der analogen Kondensation mit Äthoxymethylenacetessigester (vgl. das voranstehende Ref.), ist auch hier das primäre Reaktionsprod., die gemischte Methenylverb., nicht faſsbar; dagegen gelang wiederum die Isolierung des Anhydroderivates derselben, des *Resorcintricarbonsäureesters* (*Dioxytrimesinsäureesters*). Die Ausbeute betrug nur 25 % der Theorie; der Prozeſs verläuft nach folgenden Gleichungen:



Der Triäthylester krystallisiert aus A. in glänzenden Nadeln; F. 104—105°; sll. in Bzl., Toluol; swl. in k. A. — *Resorcintricarbonsäurediäthylester*, $(HO)_2C_6H(COOH)(CO_2C_2H_5)_2$, durch Kochen des Triäthylesters mit der äquimolekularen Menge NaOH bereitet; Nädelchen aus sehr verd. A., die 1 Mol. H_2O enthalten, bei 100° wasserfrei werden und bei 150—151° schm.; sll. in A. — Na-Salz, $C_{13}H_{13}O_8Na$. Faserige Nadeln. — *Resorcintricarbonsäurediäthylesteramid*, $(HO)_2C_6H(COOC_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$, entsteht beim Lösen der Esters. in überschüssigem k. wss. NH_3; Nadeln aus A.; F. 218—219°; giebt beim Kochen mit NaOH *Resorcintricarbonsäuremonoamid*, $(HO)_2C_6H(COOH)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Swl. Flocken, die bei etwa 245° unter Zers. schm.; die Alkalisalze sind in W. sll. — Ba-Salz, $C_9H_5O_7NBa + 3H_2O$. Nädelchen aus viel W. — Durch Kochen mit überschüssiger NaOH erhält man aus dem Resorcintricarbonsäuretriäthylester die *α-Resodicarbonsäure*, welche SENHOFER u. BRUNNER (Wiener Akad. Ber. **1879**. 504; Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 930) durch Erhitzen von

I.  II. 

Resorcin mit Ammoniumcarbonat dargestellt haben, und die auch durch mehrstündiges Erhitzen von *β*-Resorcils. mit W. und $NaHCO_3$ auf 160° entsteht; silberglänzende Blättchen aus W.; F. 304—305°; swl. in sd. W., leichter in A. — Saures Na-Salz. Seidenartige wl. Nadeln, die beim Umkrystallisieren aus W. in das neutrale Salz und freie S. zerfallen. — Der Versuch, die Frage, ob der *α*-Resodicarbons. die Formel I. oder II. zukommt, durch die Esterifizierung nach E. FISCHER's Methode zu entscheiden, gab kein brauchbares Resultat; neben dem vorwiegend entstandenen *Monoäthylester*, $(HO)_2C_6H_2(COOH) \cdot COOC_2H_5$ (glänzende flache Nadeln aus verd. A.; F. 202—203°), lieſs sich auch der *Diäthylester*, $(HO)_2C_6H_2(COOC_2H_5)_2$ (flache Nadeln, F. 137°) nachweisen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2732—38. 13/11. [Juli.] Univ.-Lab. Messina.) STELZNER.

Wilhelm Wislicenus, *Über den Einfluſs der Lösungsmittel auf die Konstitution des Acetessigesters und ähnlicher Substanzen.* Schon bei der Unters. des Formylphenylessigesters (LIEBIG's Ann. **291**. 176; C. **96**. I. 1233) konnte der Vf. den Einfluſs der Lösungsmittel auf die Konstitution tautomerer Verbb. feststellen, indem er die Intensität der $FeCl_3$-Rk. des genannten Esters in den verschiedenen Solvenzien kolorimetrisch verfolgte. Das Verf. ist jetzt so ausgestaltet worden, daſs alle Lsgg. mit einer gleich konz. und gleich alten, äthylalkoh. verglichen werden, nachdem sie mehrere Tage gestanden haben (nach etwa 8 Tagen zeigen sich, wenn überhaupt, nur

noch sehr geringe Änderungen). Wesentlich ist, dafs die zu vergleichenden Lsgg. unmittelbar vor dem Zufügen des $FeCl_3$ mit A. verd. werden. Sollte z. B. eine Bzl.-Lsg. mit einer alkoh. verglichen werden, so wurden von jeder 2 ccm abgemessen, der alkoh. noch 2 ccm Bzl. zugemischt und dann beide mit A. auf 10 ccm verd. Nach dem Zugeben eines Tropfens $FeCl_3$ unterscheiden sich die Lsgg. dann in nichts anderem voneinander, als in dem Zustand, in welchen der gelöste Körper durch das ursprüngliche Solvens übergeführt worden war. Verfährt man dagegen nach I. TRAUBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1215; C. **96**. II. 343), d. h. fügt man sofort nach dem Auflösen des Untersuchungsobjektes äther. $FeCl_3$, ohne Verdünnung mit A., hinzu, so haben die Lösungsmittel keine Zeit, ihre spezifische Wirkung zur Geltung zu bringen, und es kann sich nur der Einflufs des Lösungsmittels auf die $FeCl_3$-Rk., d. h. die B. von Ferrisalz, zeigen, ganz gleichgültig, welche Substanz aufgel. wurde. Nach dem Verf. von TRAUBE mufs demgemäfs die alkoh. Lsg. am stärksten, die Benzollsg. am schwächsten gefärbt sein, während sich beim Arbeiten nach der Methode des Vf.'s das Umgekehrte herausgestellt hat, nämlich, dafs in den Lösungsmitteln von geringer dissociierender Kraft die sich mit $FeCl_3$ färbenden Enolformen, in stark dissociierenden Solvenzien die sich nicht färbenden Ketoformen anzunehmen sind. — Die kolorimetrische Unters. bietet demnach ein Mittel, die Neigung tautomerer Substanzen zur Desmotropie systematisch und zugleich messend auch dann verfolgen zu können, wenn die einzelnen Formen selbst nicht isolierbar sind.

In der folgenden Tabelle bezeichnen die Zahlen diejenigen Schichthöhen, welche mit der Schichthöhe 1 der äthylalkoh. Vergleichslsg. gleiche Farbintensität aufweisen; je gröfser die angegebene Zahl, desto schwächer die Farbintensität, mithin desto weniger Enol in der Lsg.; das Zeichen ∞ weist darauf hin, dafs die betreffende Lsg. gar nicht gefärbt, die Farbintensität also = 0 war.

	Formylbernsteinsäureester, CHO | CH·CH_2·$CO_2C_2H_5$ | $COOC_2H_5$	*Formylphenylessigester*, CHO | CH·C_6H_5 | $COOC_2H_5$	*Formylmalonester*[1]), CHO | CH·$COOC_2H_5$ | $COOC_2H_5$	*α-Phenylacetessigester*[2]) CO·CH_3 | CH·C_6H_5 | $COOC_2H_5$	*Acetessigester*[3]), CO·CH_3 | CH_2 | $COOC_2H_5$
Methylalkohol.	∞	1,81	1,24	1,14	1,03
Äthylalkohol .	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Äther. . . .	0,49	0,56	—	0,95	0,96
Benzol . . .	0,24	0,46	0,80	0,88	0,92

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2837—40. 13/11. [16/10.] Chem. Lab. d. Univ. Würzburg.)

STELZNER.

F. Stolle, *Untersuchungen über Karamelkörper.* Vf. führt zunächst an der Hand von LIPPMANN's Chemie der Zuckerarten im Auszuge die einschlägige Litteratur über die Karamelkörper auf. Er bezweifelt, ob alle aus dem Ausgangsmaterial dargestellten, besonders benannten Stoffe wirklich als chemisch wohl charakterisierte Individuen aufzufassen sind, und ob die vielen Namen und Formeln, welche den Karamelkörpern gegeben sind, einheitlich chemische Begriffe repräsentieren. — Vf. stellte sich aus feinster Raffinade durch Erhitzen auf 180—190° C. Karamel dar,

[1]) = *Oxymethylenmalonester* von CLAISEN (LIEBIG's Ann. **297**. 78; C. **97**. II. 833. 889). — [2]) BECKH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3160; C. **99**. I. 335). — [3]) *Benzoylessigester*, C_6H_5·CO·CH_2·$COOC_2H_5$, giebt fast die gleichen Zahlen.

welches eine rotbraune, völlig amorphe M. mit muscheligem Bruch darstellte. Um etwa noch vorhandenen Rohrzucker zu entfernen, wurde die M. in h. W. gel. und dann mit frischer Hefe versetzt. In dem so erhaltenen Prod. wurde ein Rohrzuckergehalt von 0,7°/₀ festgestellt. Die filtrierte Lsg. wurde eingedampft u. im Vakuumtrockenschrank völlig zur Trockne gebracht. Das Karamel war ll. in W.; F. 134 bis 136° C.; Zus.: 46,2 C; 6,4 H; 47,4 O. Dem entspricht die Formel $C_4H_6O_3$ oder, wie durch weitere Unterss. gefunden wurde, das Multiplum $C_{12}H_{18}O_9$. Das Karamel ist demnach entstanden aus dem Rohrzucker durch Wasserentziehung:

$$C_{12}H_{22}O_{11} - C_{12}H_{18}O_9 + 2H_2O.$$

Dies Karamel ist demnach identisch mit dem von Gélis beschriebenen Karamelan. — Durch Versetzen einer konz. Karamelanlsg. mit ammoniakal. Bleiessig, bis die über dem entstehenden braunen Nd. befindliche braungelbe Fl. nichts mehr ausfallen liefs, wurde ein Körper mit 43,46°/₀ Pb erhalten, welcher der Formel $C_{12}H_{18}O_8PbO$ entsprach. — Durch Behandeln von einem Teil Karamelan mit zwei Teilen wasserfreiem Natriumacetat und drei Teilen Essigsäureanhydrid, Eingiefsen des Reaktionsprod. in W., Lösen des gebildeten Acetylesters in h. Eg. und Wiederausfällen mit W. wurde das Tetracetylkaramelan, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_4O_9$, als schmutzigbraunes Pulver erhalten; unl. in W., A. und Ä. Ferner wurde eine Karamelanlsg. mit Kalilauge stark alkal. gemacht und mit Benzoylchlorid behandelt, wobei eine braune, warzenartige Fällung erhalten wurde, unl. in Lg., A. u. Ä., l. in Eg., konz. Salzs. und Bzl. Die Analyse ergab $C_{12}H_{17}(C_7H_5O)O_7$, das *Monobenzoylkaramelan*. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1899**. 800—7.) Haefcke.

E. Votoček und **J. Šebor**, *Über die Arabinsäure aus der Zuckerrübe.* Vff. glaubten sich bei Durchsicht der einschlägigen Litteratur berechtigt zu ernsten Zweifeln an der Identität und Individualität der aus arabischem Gummi und aus Zuckerrübe gewonnenen Arabinsäure. Sie suchten deshalb durch entsprechende Versuche die Eigenschaften der Arabins. u. der Spaltprodd., in welche sie durch hydrolytische Prozesse zerfällt, klarzustellen. Auf Grund ihrer Unterss. gelangten Vff. unter Berücksichtigung der in der Litteratur festgelegten Daten zu der Überzeugung, dafs das Prod., welches sich durch Kochen des Rübenmarkes mit einer alkal. Fl. bildet und bisher allgemein Arabins. genannt wird, keine einheitliche Substanz ist. Dafür spricht einerseits das schwankende Drehungsvermögen der verschiedenen dargestellten Präparate, andererseits die sehr wechselnde Menge der einzelnen Spaltprodd. (Arabinose und Galaktose) und schliefslich die Thatsache, dafs man durch Acetylation und daraauffolgende Verseifung nicht die ursprünglichen Prodd. erzielt, sondern solche mit weit höherer Linksdrehung u. von anderem Gehalte an arabinose- und galaktosebildenden Gruppen. Die sogenannte Arabins. aus Zuckerrübe ist ein neutrales Gemenge. Alle gewonnenen Präparate zeigten nur minimale Acidität. Die von anderen Forschern dargestellten Salze der Arabins. sind als Alkoholate anzusprechen. Die aus Rübenmark dargestellte Arabins ist kein Analogon der Laktobions., Maltobions. etc. Diese lassen sich durch Hydrolyse glatt in eine Hexons. und Hexose spalten, wohingegen Vff. in den aus jener gewonnenen hydrolytischen Prodd. keinerlei saure Bestandteile, sondern nur in A. unl., stark rechtsdrehende Substanzen fanden. Arabins. aus Zuckerrübe kann Dextrosegruppen enthalten. Vff. erhielten aus den hydrolytischen Prodd. nach Beseitigung der Arabinose ein sehr reines Glucosazon vom F. 208°. Aufserdem wies auch die Drehung des Zuckergemisches auf Ggw. von α-Glucose hin. Vff. betrachten die aus Rübenmark nach den üblichen Methoden bereitete Arabinsäure als ein Gemenge, ohne behaupten zu wollen, dafs die drei gefundenen Bestandteile ausschliefslich als miteinander in keinem Zusammenhange stehendes Araban, Galaktan und Glucosan darin anwesend sind. möglich, dafs sie gemischte Komplexe bilden, in welchen zwei, eventuell drei

Zuckerbestandteile vertreten sind, doch sind bisher keine chemischen Mittel zur Trennung dieser einander so nahestehenden Substanzen bekannt. Zum Schlusse führen Vff. einige Verss. an, die den Einfluſs des basischen Bleiessigs auf die Polarisation ihrer Arabinsäure kennzeichnen. Die aufgeführten Zahlen zeigen, daſs das Drehungsvermögen der „Arabins" durch den Einfluſs des Bleiessigs nur in sehr geringem Grade steigt. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **24.** 1—15. Oktbr. Prag. Vers.-Stat. für Zuckerindustrie.) HAEFCKE.

Pottevin, *Über Isomaltose.* Die Isomaltose ist schwieriger durch die Hefe angreifbar als die Maltose. Die Hefe greift die Isomaltose nicht im ganzen an, und wenn man die Prodd. vor u. nach der Gärung ansieht, so findet man eine Mischung von Maltose und Dextrin, die den Schluſs zuläſst, daſs eine gewisse Menge von Maltose verschwunden sei. Die Isomaltose dialysiert nicht einheitlich, die zuerst durchgehenden Anteile sind reicher an Zucker. Die Umbildung der Isomaltose in Maltose ist von einer Gewichtsvermehrung begleitet. Lsgg. von Maltose u. Isomaltose, unter denselben Bedingungen in der Wärme mit essigsaurem Phenylhydrazin behandelt, liefern nach dem Erkalten ganz verschieden krystallisierte Osazone. Das Maltosazon krystallisiert in schönen, gelben Nädelchen, welche isoliert oder zu radialen Bündelchen vereinigt sind, ihr F. liegt bei 206°, und die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{24}H_{32}N_4O_9$. Das Isomaltosazon krystallisiert in ganz kleinen, zu Klümpchen vereinigten Nadeln, schm. bei ca. 250°, und seine Zus. ist dieselbe wie die des Maltosazons. Die hervorgehobenen Differenzen zwischen den Osazonen würden nicht genügen, die Existenz zweier verschiedener Zuckerarten zu beweisen. Vf. hat Lsgg. hergestellt, welche eine Mischung von 5% reiner kryst. Maltose mit verschiedenen Mengen eines nicht reduzierend wirkenden, in 70%igem A. l. Dextrins enthielten, u. hat diese Gemenge mit Phenylhydrazin behandelt. Die erhaltenen Ndd. wurden umkrystallisiert und dann die FF. bestimmt. Wie eine in der Abhandlung wiedergegebene Abbildung zeigt, ist die Krystallform der aus den erwähnten Gemengen abgeschiedenen Osazone eine sehr verschiedene. Die FF., selbst bei den schwach dextrinhaltigen Lsgg., weichen von dem F. des Maltosazons bedeutend ab. Die Eigenschaften des Maltosazons nähern sich mehr denjenigen vom Isomaltosazon. In A. leicht löslichere Dextrine würden wahrscheinlich das gleiche Resultat geben.

Alle Verss., welche von BROWN u. MORRIS über die Isomaltose bezüglich deren Osazone angestellt worden sind, lassen dieses Kohlehydrat als ein Gemenge von Maltose u. Dextrin auffassen. Man kann daher die Diskussion, welche sich zugleich auch aus den Arbeiten anderer Autoren ergiebt, dahin zusammenfassen: Wie das Maltodextrin ist auch nur die Existenz der Isomaltose konventionell anzuerkennen, und als Erklärung für die Verzuckerung ist die einfache Auffassung von O'SULLIVAN richtig, wonach sich ausschlieſslich Maltose u. nichtreduzierbare Dextrine bilden. (Ann. Inst. Pasteur **13**. 796—800. 25/10.) PROSKAUER.

Roeser und **Puaux,** *Analyse des Gummis der Grevillea robusta.* Das Gummi von Grevillea robusta besitzt in natürlichem Zustand keinen Geruch, aber einen zusammenziehenden, hinterher scharf unangenehmen Geschmack und läſst sich äuſserst schwer pulverisieren. Durch das Trocknen, selbst bei nur 100°, erleidet das Gummi eine geringe Veränderung; es erhält einen Karamelgeruch, wird sehr spröde und läſst sich dann leicht zerkleinern. In W. quillt es anfangs auf, löst sich aber schlieſslich vollkommen zu einer klaren, farblosen oder ein wenig milchig weiſsen, klebrigen, neutral reagierenden Fl. auf. Die Lsg. wird durch 95%ig. A. und nach Zusatz einiger Tropfen NH_3 durch Bleiessig gefällt, durch neutrales Bleiacetat nur schwach getrübt, durch $FeCl_3$, Kaliwasserglas, $SnCl_2$, Merkuronitrat und Guajaktinktur nicht verändert, durch verd. Alkalien rosa gefärbt. FEHLING'sche Lsg. wird schwach

reduziert. Bei der Unters. des Gummis nach dem MARTINA'schen Verf. (L'Orosi 17. 1—11; C. 94. I. 822) erhielten Vff. folgende Resultate:

	Rohgummi	Getrocknetes Gummi	Durch A. gefälltes Gummi
Feuchtigkeit	15,530	—	—
Asche	2,660	3,150	2,715
Kalk	1,356	1,596	0,864
Schleimsäure	19,934	23,600	26,600
Galaktose	26,578	31,470	35,460
Furfurol	11,262	13,333	20,645
Pentaglucose	22,524	26,666	41,290
Gesamtglucosen	52,377	62,000	78,180
Galaktore + Pentaglucose	49,102	58,136	76,750

(J. Pharm. Chim. [6] **10**. 398—400. 1/11.) DÜSTERBEHN.

Wyndham R. Dunstan und **Ernest Goulding**, *Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf sekundäre und tertiäre aliphatische Amine. Bildung alkylierter Hydroxylamine und Oxamine.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 101.) Vom *Triäthyloxamin*, $(C_2H_5)_3N:O$, werden folgende Salze angegeben: Chlorhydrat, $(C_2H_5)_3NOHCl$, zerfliefsliche Nadeln. — Chloroplatinat, $[(C_2H_5)_3NO]_2H_2PtCl_6$, Krystalle aus h. A., sll. in W. — Chloroaurat, $(C_2H_5)_3NOHAuCl_4$, Öl, wl. in k. W. — Pikrat, $(C_2H_5)_3NO\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, feine, gelbe Nadeln aus W., F. 164°. Erwärmt man 4 g Tripropylamin in 30 ccm A. mit 16 ccm 6%igem Wasserstoffsuperoxyd 12 Stdn. auf 60°, so entsteht *Tripropyloxamin*, $(C_3H_7)_3NO$. Sehr hygroskopische, stark basische Nadeln, sll. in W. und A., unl. in Ä. — Chlorhydrat, $(C_3H_7)_3NOHCl$, Krystalle, ll. in W., A. und Chlf., unl. in Ä., F. ca. 90°. — Pikrat, $(C_3H_7)_3NO\cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, Krystalle aus h. W., F. 129°. — Chloroplatinat, $[(C_3H_7)_3NO]_2H_2PtCl_6$, orangerote Prismen aus h. W., F. 174—175°. — Chloroaurat, $(C_3H_7)_3NO\cdot HAuCl_4$, goldgelbe Krystalle aus W., ll. in h. W. und A. Aus Dimethylamin entsteht kein Dimethylhydroxylamin. *Diäthylhydroxylamin* bildet in ätherischer Lsg. ein Oxalat, $[(C_2H_5)_2NOH]_2H_2C_2O_4$. Krystalle, F. 136—137°. Beim Stehen von Dipropylamin mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht *Dipropylhydroxylamin*, Öl, das ein Oxalat, $(C_3H_7)_2NOH\cdot H_2C_2O_4$, liefert. Platten, F. 139°. (J. Chem. Soc. London **75**. 1004—11. Scientific-Department. Imperial Institute.) POSNER.

O. Wallach, *Über Kondensationsprodukte aus Rubeanwasserstoff, Aldehyden u. sekundären Basen.* Bei Verss., Rubeanwasserstoffs. mit Formaldehyd unter Benutzung von Piperidin als Kondensationsmittel zu kondensieren, wurde die Beobachtung gemacht, dafs eine Rk. in der Weise erfolgte, dafs 1 Mol. Rubeanwasserstoff mit 2 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Piperidin unter Austritt von 2 Mol. H_2O reagierte. Diese Rk. hat Vf. gemeinsam mit **J. Fröhlich** verfolgt, und es hat sich ergeben, dafs Rubeanwasserstoff, Aldehyde und sekundäre Basen nach der Gleichung:

$$(CNSH)_2 + 2R\cdot COH + 2R'_2HN = 2H_2O + (CNSH\cdot CHR\cdot NR'_2)_2$$

aufeinander einwirken. Die Reaktionsprod. bilden Pb-Salze, ein Beweis für die Ggw. der SH-Gruppen (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 528; C. **80**. 311). Da Formaldehyd nach den Unterss. von HENRY an sekundäre Amine addiert wird, so reagiert Rubeanwasserstoff in der Pseudoform mit den Additionsprodd. von Aldehyd und Amin nach der Gleichung:

$$\frac{NH}{SH}\!>\!C-C\!<\!\frac{NH}{SH} + 2(HOCH_2NR_2) = 2H_2O + \frac{R_2NCH_2 \cdot N}{SH}\!>\!C-C\!<\!\frac{N \cdot CH_2NR_2}{SH}$$

Ein Beweis für den Verlauf der Rk. in dieser Weise kann darin erblickt werden, dafs primäre Basen nicht in dieser Weise reagieren. Die bei der Addition von Aldehyden an primäre Basen entstehenden Produkte spalten sofort intramolekular W. ab, und die so entstehenden Verbb. können nicht mehr mit Rubeanwasserstoff in Rk. treten.

Die neuen Kondensationsprodd. sind sehr unbeständig, zerfallen sehr leicht in die Komponenten und entstehen auch nur unter bestimmten Bedingungen. Die beste Methode zur Darst. ist, dafs man Aldehyd u. Base in Chlf. löst u. dann mit der in Chlf. nicht l. Rubeanwasserstoffs. schüttelt. In einzelnen Fällen mufs auf dem Wasserbade erwärmt werden. Dargestellt wurden die folgenden Kondensationsprodd.: *Verbindung*, $C_{14}H_{26}N_4S_2$, aus Formaldehyd, Piperidin u. Rubeanwasserstoffs. gelbrote Nadeln, F. 143°. — *Verbindung*, $C_{16}H_{30}N_4S_2$, aus Acetaldehyd, Piperidin u. Rubeanwasserstoffs., sehr zers. Krystalle, F. 90°. — *Verbindung*, $C_{22}H_{34}N_4S_2$, aus Valeraldehyd, Piperidin u. Rubeanwassertoffs., hellgelbe Krystalle, F. 119°. — *Verbindung*, $C_{26}H_{34}N_4S_2$, aus Benzaldehyd, Piperidin u. Rubeanwasserstoffs., hellgelbe Nadeln, F. 110,5°. — *Verbindung*, $C_{18}H_{22}N_4S_2$, aus Formaldehyd, Monomethylanilin u. Rubeanwasserstoffs., lange, rote Nadeln, F. 139°. — *Verbindung*, $C_{30}H_{30}N_4S_2$, aus Benzaldehyd, Monomethylanilin u. Rubeanwasserstoffs., hellgelbe Nadeln, F. 154°. — *Verbindung*, $C_{20}H_{26}N_4S_2$, aus Formaldehyd, Monoäthylanilin und Rubeanwasserstoffs., grofse, gelbrote Nadeln, F. 107°. — *Verbindung*, $C_{32}H_{34}N_4S_2$, aus Formaldehyd, Dibenzylamin und Rubeanwasserstoffs., grofse Nadeln, F. 123°.

Die Kondensationsprodd. von Formaldehyd und Diäthylamin, von Valeraldehyd und Diäthylamin, von Formaldehyd und Dipropylamin, von Formaldehyd und Divalerylamin mit Rubeanwasserstoffs. sind rote Öle. — Aus Benzaldehyd, Diäthylamin und Rubenauwasserstoff wurde die *Verbindung* $C_{24}H_{34}N_4S_2$, hellgelbe Nädelchen, F. 165°, und aus Benzaldehyd, Divalerylamin und Rubeanwasserstoff die *Verbindung* $C_{36}H_{58}N_4S_2$, gelbe Krystalle, F. 160° genommen.

Die Bleisalze dieser Verbb. werden durch Vermischen der alkoh. Lsgg. mit alkoh. Bleiacetatlsg. dargestellt. Diese Eigenschaft ist durch die Ggw. der Gruppen SH bedingt, und mufs sie verschwinden, wenn die Verschiebung der Rubeanwasserstoffs. in die Pseudoform verhindert wird. Es gelang in der That, Verbb. darzustellen, welche keine Bleisalze geben, als man von den substituierten *Thiooxamiden* (LIEBIG's Ann. **262**. 354; C. **91**. I. 787) ausging. Dieselben reagieren mit Aldehyden und sekundären Basen nach der Gleichung:

$$\frac{HRN}{S}\!>\!C-C\!<\!\frac{NRH}{S} + 2R.CH\frac{OH}{NR'_2} = 2H_2O + \frac{R'_2NRHC \cdot RN}{S}\!>\!C-C\!<\!\frac{NR \cdot CHRNR'_2}{S}.$$

Aus Dimethylthiooxamid, Formaldehyd und Methylanilin wurde die *Verbindung* von der Formel I, gelbrote Nadeln, F. 141°, aus Dimethylthiooxamid, Formaldehyd und Äthylanilin die *Verbindung* von der Formel II, grofse rote Tafeln, F. 108° und aus Diäthylthiooxamid, Formaldehyd u. Methylanilin die Verbindung von der Formel III, gelbe Nadeln, F. 134°, dargestellt.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} S:C-N(CH_3)\cdot CH_2\cdot N\!<\!\frac{CH_3}{C_6H_5} \\ \quad\;| \\ S:C-N(CH_3)\cdot CH_2\cdot N\!<\!\frac{CH_3}{C_6H_5} \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} S:C-N(CH_3)\cdot CH_2\cdot N\!<\!\frac{C_2H_5}{C_6H_5} \\ \quad\;| \\ S:C-N(CH_3)\cdot CH_2\cdot N\!<\!\frac{C_2H_5}{C_6H_5} \end{array}$$

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l} S:C{-}N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N{<}^{C_2H_5}_{C_6H_5} \\ \quad\;\, | \\ S:C{-}N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N{<}^{C_2H_5}_{C_6H_5} \end{array}$$

Thiooxamide mit aromatischen Substituenten, z. B. Diphenylthiooxamid bildeten keine Kondensationspp. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1899**. Heft 2. [13/8.*] Sept. vom Vf. Seite 7—10. Göttingen. Univ.-Lab.) Hesse.

Martin Krüger, *Über den Abbau des Caffeïns im Organismus des Hundes.* Die Ausscheidung der Purinkörper (der Vf. schlägt vor, fortan diese Bezeichnung an Stelle des seinerzeit von Kossel u. ihm eingeführten Namens „*Alloxurkörper*" auch in der physiologischen Chemie zu verwenden) aus dem menschlichen Organismus ist für die physiologische und pathologische Chemie deshalb von Interesse, weil man hoffen durfte, durch Bestimmung ihrer Menge einen Maſsstab für den Zerfall der weiſsen Blutkörperchen zu gewinnen, welche in ihren Nukleïnstoffen Guanin, Xanthin, Adenin und Hypoxanthin enthalten. Diese vier Purinbasen gehen beim Zerfall ihrer Muttersubstanzen teils unverändert, teils zu Harns. oxydiert in den Harn über; neben ihnen wurden im Harn noch das 1,7-Dimethylxanthin (Paraxanthin), 7-Methylxanthin (Heteroxanthin) u. 1-Methylxanthin, sowie 7-Methylguanin (Epiguanin) aufgefunden. Über das Schicksal der höher methylierten Xanthinbasen im Organismus weiſs man bereits durch Unterss. von Albanese, Bondzyński und Gottlieb, daſs Caffeïn u. Theobromin im Körper der Tiere eine teilweise Entmethylierung erfahren; neuerdings (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2677; C. **99**. II. 903) haben Krüger und Schmidt festgestellt, daſs aus dem Theobromin (3,7-Dimethylxanthin) 3- u. 7-Methylxanthin hervorgehen, während das Paraxanthin zum 1-Methylxanthin abgebaut wird. Die Angabe von Albanese, daſs das Caffeïn (1,3,7-Trimethylxanthin) sich im Organismus des Menschen in ein Dimethylxanthin umwandelt, ist dagegen nicht zutreffend, da die Beschreibung, welche dieser Autor von dem von ihm analysierten Präparat gegeben hat, auf keine der bekannten Verbb. dieser Art völlig paſst. — Als der Vf. jetzt groſse Mengen Caffeïn an Hunde verfütterte, vermochte er festzustellen, daſs im Körper dieser Tiere der Abbau des Caffeïns in der Hauptrichtung über Theophyllin zum 3-Methylxanthin führt; als Nebenprodd. traten ferner die beiden anderen Dimethylxanthine (Paraxanthin u. Theobromin) auf, während Heteroxanthin (7-Methylxanthin) nicht nachweisbar war u. die Ggw. des 1-Methylxanthins noch nicht sicher festgestellt wurde. Von diesen Resultaten ist besonders interessant, daſs Theophyllin und Theobromin, welche bisher nur im Pflanzenreich aufgefunden worden sind, auch Prodd. des tierischen Organismus sein können.

Experimenteller Teil. 50,5 g Caffeïn wurden innerhalb 3 Wochen an zwei groſse Hunde verfüttert; von dem aufgesammelten Harn der Tiere wurden $^3/_4$ mit Cu-Sulfat + $NaHSO_3$, $^1/_4$ mit Phosphorwolframsäure gefällt. Der durch letzteres Reagens erhaltene Nd. wurde mit k. Barytw. zerlegt, dann leitete man CO_2 ein, erwärmte und filtrierte heiſs. Das stark eingeengte Filtrat schied auf Zusatz von Schwefels. *Kynurensäure*, $C_{10}H_7NO_3 + H_2O$, ab, von welcher, nach dem Lösen in Soda und Fällen mit SS., 2,66 g rein gewonnen wurden. Die im Filtrat von der Kynurens. vorhandenen Basen *Caffeïn* und *Theobromin* wurden, da sie noch mit anderen, in Form von Ag- und Cu_2O-Verbb. fällbaren Purinkörpern verunreinigt waren, von letzteren durch Behandlung der Lsg. mit Cu-Sulfat + $NaHSO_3$ befreit. Schlieſslich wurden Theobromin u. Caffeïn in der Art getrennt, daſs das Filtrat vom Kupfernd. mit H_2S entkupfert, auf ein geringes Volum eingedampft u. mit $CHCl_3$ ausgezogen wurde. Der Rückstand aus der $CHCl_3$-Lsg. wurde in W. gel.; der auf Zusatz von $AgNO_3$ entstehende Nd. löst sich in überschüssigem NH_3, nach dem Wegkochen des NH_3 fiel Theobrominsilber aus; dem mit Salzs. angesäuerten Filtrat

ließ sich dann das Caffeïn durch $CHCl_3$ entziehen. — In dem anderen, mit Cu-Sulfat + $NaHSO_3$ gefällten Teil des Harnes wurde, nach Behandlung des Nd. mit H_2S, die Harns. durch MnO_2 in essigs. Lsg. oxydiert, dann das Mn mittels Ammoniumcarbonat ausgeschieden, das NH_3 beseitigt und die Purinbasen nochmals mit Cu-Sulfat + $NaHSO_3$ niedergeschlagen. Die aus dem Nd. frei gemachten Basen wurden mit Barytw. aufgekocht; beim Erkalten der Fl. schied sich das Ba-Salz des *3-Methylxanthins* ab; das von Baryt befreite Filtrat wurde zur Trockne verdampft und in der 15-fachen Menge 10%ig. NaOH gel. Nach 24 Stdn. hatten sich *Paraxanthin* u. *Theophyllin* als wl. Na-Salz ausgeschieden; ihre Trennung erfolgte durch Umkrystallisieren der $AgNO_3$-Doppelsalze aus Salpeters. der D. 1,1. Das Paraxanthin wurde aus W. in langen, glänzenden Nadeln erhalten: sein Na-Salz bildet makroskopische, glänzende Blättchen. Das Theophyllin schied sich aus W. in glänzenden Säulen der Zus. $C_7H_8N_4O_2 + H_2O$ ab; sein Na-Salze ist ein glanzloses Krystallmehl; die wasserfreie Base l. sich in 555 Tln. 10%ig. k. Natronlauge. — Auf 100 g Caffeïn berechnet, wurden nach diesem Verf. isoliert: 6,6 g Caffeïn, 1,9 g Theobromin, 4,61 g 3-Methylxanthin, 7,6 g wasserhaltiges Theophyllin u. 1,05 g Paraxanthin; die Menge der beiden letztgenannten Körper dürfte jedoch etwas zu klein gefunden sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2818—24. 13/11. [17/10.] Kgl. medizin. Klinik der Univ. Breslau.) STELZNER.

Francis R. Japp u. **Andrew N. Meldrum**, *Furfuranderivate von Benzoïn und Phenolen.* (J. Chem. Soc. London **75**. 1035—43. Univ. of Aberdeen. Chem. Department. — C. **99**. II. 250.) POSNER.

Francis R. Japp und **Andrew N. Meldrum**, *Einwirkung von Benzoïn und Phenylendiamin.* (J. Chem. Soc. London **75**. 1043—46. Univ. of Aberdeen. Chem. Department. — C. **99**. II. 251.) POSNER.

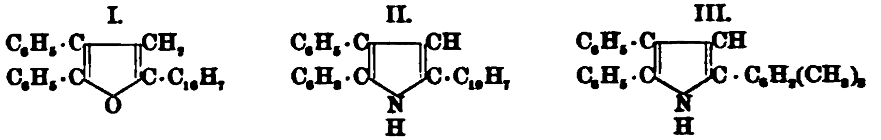
Alexander Smith, *Über Kaliumcyanid als Kondensationsmittel.* Es wurde geprüft, ob die bei Ggw. von Cyankalium erfolgende Kondensation von Ketonen mit Ketolen nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CHOH \\ C_6H_5\cdot CO \end{array} + CH_3\cdot CO\cdot C_6H_5 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot CO \quad CO\cdot C_6H_5 \end{array} + H_2O$$

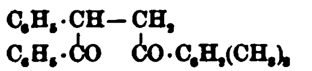
auch in anderen Fällen durch Cyankalium bewirkt würde. Angewandt wurden statt Benzoin Mandelsäurenitril, Benzoylcarbinol, Furoin u. Triphenylcarbinol, statt Acetophenon, Acetomesiton, Acetonaphton, Benzoylaceton, Benzylcyanid, Campher, aliphatische Ketone, Chinaldin und ähnliche Stoffe. Indessen erwies sich die Wirksamkeit des Cyankaliums auf folgende Rkk. beschränkt.

Desyl-α-acetonaphton, $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot CO \quad CO\cdot C_{10}H_7 \end{array}$, wurde aus α-Acetonaphton und Benzoin durch Erwärmung mit 50%ig. A. und Cyankalium dargestellt; sternförmige Aggregate weißer Nadeln (durch PAe. aus der sd. Benzollsg. gefällt), F. 151°, wl. in sd. A., l. in 3,5 Tln. sd. Bzl., unl. in PAe. Bei der Auflösung der Verb. in konz. Schwefels. und Ausfällung mit W. entsteht *Diphenyl-α-naphtylfurfuran* (Formel I.), weiße Nadeln aus PAe., F. 96°, wl. in Methylalkohol, l. in PAe., sll. in Bzl. Durch achtstündige Erhitzung des Desyl-α-acetophenons mit ammoniakal. absol. A. auf 200 bis 220° im geschlossenen Rohr entsteht *Diphenyl-α-naphtylpyrrol* (Formel II.), weiße Nadeln, F. 122°, giebt auf Fichtenholz eine blaue Färbung. — Aus β-Acetonaphton und Benzoin wurde durch Erhitzung mit Cyankalium in 50%ig. A. *Desyl-β-naphton*, $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH—CH_2 \\ C_6H_5\cdot CO \quad CO\cdot C_{10}H_7 \end{array}$, dargestellt, weiße Nadeln aus Benzol, F. 155°. Die anderen

oben angeführten Paare von Stoffen gaben mit Cyankalium in wss.-alkoh. Lsg. keine Kondensationsprodd. in genügenden Mengen.



Die Kondensation von Acetophenon mit Benzoin unter B. von Desyl-*α*-acetophenon wurde auch durch Erhitzung mit Cyankalium oder mit Ätzkali in Abwesenheit eines Lösungsmittels bewirkt. In gleicher Weise erfolgte auch die Kondensation von Acetomesiton mit Benzoin unter B. von *Desylacetomesiton* (siehe nebenstehende



Formel), die in wss.-alkoh. Lsg. nicht von statten ging; weiße Nadeln aus A., F. 115°, l. in 4,5 Teilen sd. Bzl., ll. in k. Bzl., l. in sd. PAe. Aus diesem Keton wurde durch Auflösung in Schwefels. und Fällung mit W. das Diphenylmesitylfurfuran bereitet, Nadeln, F. 87°, l. in k. PAe. Mit ammoniakal. A. auf 230 bis 240° erhitzt, gab Desylacetomesiton *Diphenylmesitylpyrrol* (Formel III.), weiße Nadeln, F. 188°.

Beim Erhitzen eines geschmolzenen Gemisches von Benzylcyanid mit Benzoin in Gegenwart von Cyankalium entstanden: die von SCHLEUSSNER dargestellte Verb. $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_5 \cdot CH \cdot CN)_2OH \cdot C_6H_5$, F. 181°, Benzalbenzylcyanid, F. 86°, dessen Dibromadditionsprod. nicht, wie MEYER u. TROST angeben, F. 129—130°, sondern 149 bis 150° besitzt, eine kleine Menge einer gelben, amorphen Substanz und Diphenylbernsteinsäurenitril. (Amer. Chem. J. **22**. 249—56. Chicago. Oktober.) BODL.

Physiologische Chemie.

Albert Neumann, *Verfahren zur Darstellung der Nukleïnsäuren a und b und der Nukleothyminsäure.* Das Verf. zur Darst. der SS. a und b (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1898**. 374; C. **98**. II. 1211) ist folgendes: 1 kg reinpräparierte Thymusdrüsen werden nach Kochen in schwach essigsaurem W. zerkleinert und mit einer Mischung von 2 l W., 100 ccm 33%iger Natronlauge und 200 g Natriumacetat gekocht, u. zwar zur Darst. der S. a $^1/_2$ Stunde, zur Darst. der S. b 2 Stunden. Nach Neutralisation mit 150 ccm 50%iger Essigs. wird heiß filtriert u. die auf 1 bis $^1/_2$ l eingeengte Fl. bei 40° mit dem gleichen Volum A. gefällt. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Natronsalz wird in 500 ccm W. gelöst und unter Zusatz von Natriumacetat mit A. gefällt. Die SS. erhält man durch Eingießen der Lsg. des gereinigten Natronsalzes in die dreifache Menge A., dem auf 100 ccm 2 ccm konz. Salzs. zugesetzt ist. Zur Darst. der Nukleothymins. wird Nukleïns. a oder b in der 20fachen Menge W. von 60° möglichst schnell gelöst und in die dreifache Menge A. gegossen, dem pro Liter 15 ccm konz. Salzs. zugesetzt ist. Der Nd. wird in k. W. gelöst und wieder durch alkoh. Salzs. gefällt. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1899**. Suppl. 552—55. 25/10. [23/6.*].) SIEGFRIED.

P. Clemens, *Die Diazoreaktionen des Harns.* Vf. bespricht die Diazork. zum Nachweis von primären arom. Aminen in pathologischen Harnen, im speziellen die EHRLICH'sche Diazork. Die Substanz, welche letztere giebt, ist noch unbekannt. Von Alkaloidreagenzien schlägt sie Gerbs. nieder, bezw. vernichtet sie, denn aus dem Nd. läßt sich der Körper nicht wieder gewinnen. Hydroxylamin, Phenylhydrazin u. Benzoylchlorid verbinden sich mit ihm nicht. Mit H_2O_2 u. durch Erhitzen ist er teilweise, mit $KMnO_4$ und Chlorkalk völlig oxydierbar. Zu den Ätherschwefelsäuren

scheint der die Diazork. liefernde Körper nicht zu gehören. Aceton giebt mit dem EHRLICH'schen Reagens keine charakteristische Rk. Der Stoff hat Eigenschaften, welche man bei den Aminen nicht beobachtet. Berücksichtigt man den Umstand, daſs die Farbstoffbildung am intensivsten in alkal. Lsg. erfolgt, so kann man vermuten, daſs es sich um eine Hydroxyverb. handelt, welche nicht der aromatischen Reihe anzugehören scheint. Der alkal. Farbstoff ist mit Kalilauge oder NH_3 dargestellt, durch Natronlauge gröſstenteils fällbar. Er geht von allen Lösungsmitteln nur in Anilinöl gut über. Säuert man ihn mit Essigs. an, so wird er rotgelb u. in fast allen Medien l., besonders in einem Gemisch gleicher Teile Ä. und Essigester. Durch Wiederholung des Alkalisierens, Ansäuerns und Ausschüttelns erhält man offenbar einen gereinigten Azokörper, welcher sogar zeitweise Krystallbildung zeigte, dann aber bald unter Abscheidung von öligen Tropfen sich zersetzte. In konz. Schwefelsäure lösten sich diese Produkte mit roter bis rotvioletter Farbe, die bald schmutzigbraun wurde. Offenbar ist der Azokörper fast ebenso leicht oder (in alkal. Lsg.) wohl noch leichter oxydierbar, als der ursprüngliche Körper.

Vf. zeichnet die Fälle auf, in welchen die Diazork. erhalten wird, u. beleuchtet dann die Frage nach der Herkunft des sie bedingenden Stoffes. Daſs derselbe zu den Stoffwechselprodd. der Bakterien gehört, muſs noch als sehr zweifelhaft gelten. Es scheint, als ob er ein abnormes und relativ spezifisches Zerfallsprod. des Körpereiweiſses ist. (Deutsches Arch. f. klin. Med. **63**. Sep. v. Vf. Habilitationsschr. Freiburg i. B.) PROSKAUER.

Henri Stassano, *Beweis des Zerfalls der Leukocyten und der Auflösung ihres Inhaltes im Blutplasma während der Hypoleukocytose. Einfluſs der intravasculären Leukolyse auf die Blutgerinnung.* Durch Injektion l. Quecksilbersalze wird sofort eine starke Verminderung der Leukocyten des Blutes bewirkt. Wenn hierbei die Leukocyten aufgelöst werden, so muſs deren Inhalt im Blutplasma nachweisbar sein. Vf. fand, daſs das Blutplasma während der Hypoleukocytose die dreifache Menge Phosphors. des normalen Plasmas enthält. Der Überschuſs an Phosphors. zeigt, daſs durch den Zerfall der Leukocyten ihre Bestandteile, Nukleïne, in das Plasma übergetreten sind. — Die Leukocytose beschleunigt die Blutgerinnung unabhängig von der chemischen Natur der Substanz, welche die Leukocytose bewirkt, und um so mehr, je intensiver die Leukocytose ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 610—13. [16/10.*].) SIEGFRIED.

H. Lührig, *Die relative Verdaulichkeit einiger Nahrungsfette im Darmkanal des Menschen. III. Butter und Margarine.* (Vgl. S. 215 und 562). Bei Besprechung der in der Litteratur sich vorfindenden Arbeiten über die Verdaulichkeit von Butter und Margarine hat Vf. die ihm erst kürzlich bekannt gewordene, 1891 im Skandinavischen Archiv für Physiologie erschienene Arbeit von HULTGREN u. LANDERGREN nicht erwähnt. Diese Verff. erhielten die Ausnutzungsgröſse der beiden Nahrungsfette durch 5 Verss. an sich selbst zu 95,44% für Butter und zu 94,34% für Margarine.

Vf. hat seine eigenen Verss. nochmals wiederholt und die Verdaulichkeit der Margarine in bester Übereinstimmung mit seinen ersten Resultaten in 3 Perioden zu 96,75%, die von Butter in zwei Perioden zu 96,86 und 97,13% gefunden. Die bei dem früheren Vers. IV ermittelte geringere Verdaulichkeit der Butter, 95,69%, scheint zufälliger Art gewesen sein, vermutlich dadurch bedingt, daſs damals die Fremdfette, besonders der Rindstalg erhöht worden waren. Es scheint nämlich, daſs der zwischen den Geweben abgelagerten Fettsubstanz eine geringere Verdaulichkeit zukommt, als sonst vom Rindstalg angenommen wird. Bei den diesmaligen Verss. wurde deshalb auf Fleischnahrung völlig verzichtet, diese durch Tropon ersetzt und tierische Fremdfette ausgeschlossen.

Auch auf die Frage, ob der Ätherextrakt des Darmkotes, bezw. dessen Anteil an „wirklichem Fett“ auf eine unvollständige Resorption der Nahrungsfette zurückzuführen sei oder lediglich aus Stoffwechselprodd. bestehen, ist Vf. weiter eingegangen. Auf Grund verschiedenartiger Verss. entscheidet er sich wieder in letztem Sinne. Unter wirklichem Fett versteht er den Rest des äth. Darmextraktes nach Abzug des Lecithins und der unverseifbaren Substanz. Bei der Beurteilung vom ernährungsphysiologischen Standpunkte aus sind Butter und Margarine, weil völlig resorbierbar, als gleichwertig zu erachten. Auch Unterschiede in der Verseifungsgeschwindigkeit (vgl. S. 215 KÖNIG's Bemerkung), konnten bisher nicht festgestellt werden. (Z. Unters. Nahrungs.-Genuſsm. 2. 769–83. Oktober. Chem. Untersuchungsamt d. Stadt Altona.) WOY.

Felix Reach, *Quantitative Untersuchungen über das Tyrosin als Spaltungsprodukt der Eiweiſskörper.* Vf. hat die Menge des Tyrosins, welches bei der tryptischen Verdauung von verschiedenen Eiweiſskörpern entsteht, bestimmt. Bei der Berechnung auf Prozente wurde die Menge des unverdauten Eiweiſses von der des angewandten abgezogen. So wurde erhalten für Blutfibrin 1,19%, 3,82%, 2,88%, 1,94%; für koaguliertes Eiereiweiſs 0,26%, 0,58%, 0,12%; für koaguliertes l. Eiweiſs des Fleisches 1,06%, 1,12%; für Fleischfibrin 1,37%; für Caseïn 4,55%. (VIRCHOW's Arch. 158. 288—96. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) SIEGFRIED.

Hans Friedenthal, *Über Amylaceenverdauung im Magen der Carnivoren.* Obgleich der Speichel des Hundes kein Ptyalin enthält, findet im Magen des Hundes eine sehr energische Verdauung stärkehaltiger Nahrung statt. Diese diastatische Wirksamkeit des Magensaftes rührt nicht etwa von einem im Speichel enthaltenen, im Magen umgeformten Zymogen her, da z. B. der Magensaft auch dann stärkelösend wirkte, wenn durch eine Ösophagusfistel der Eintritt des Speichels in den Magen verhindert wurde. Die Stärke wird durch den Magensaft des Hundes nur bis zur B. von Erythrodextrin verändert. Es entstehen dabei nur ganz geringe Mengen von Maltose. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1899**. Suppl. 383—90. 25/10. Berlin. Speziellphysiol. Abtlg. des physiol. Inst.) SIEGFRIED.

O. Hagemann, *Beitrag zur Lehre vom Stoffwechsel der Wiederkäuer.* Wenn der Sauerstoffverbrauch als Maſs für den erfolgten Energieumsatz genommen wird, bleibt dieser beim Hammel bei den Nüchternwerten erheblich unter dem der Durchschnittswerte und dieser wieder erheblich unter dem der Verdauungswerte. Nach der Nahrungsaufnahme steigt der Sauerstoffverbrauch um 5,5%, ein Beweis für den erheblichen Stoffumsatz, welchen die Verdauungsarbeit erfordert. — Aus den Mengen des verbrauchten Sauerstoffes und den kalorimetrischen Energiebestimmungen im Futter, Harn und Kot ergiebt sich eine Aufnahme von 3705 Cal., eine Ausgabe von 1487 Cal. und ein Eiweiſsansatz von 8 Cal., so daſs für Fettansatz und Respirationsbedürfnisse 2210 Cal. zur Verfügung standen. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1899**. Suppl. 111—40.) SIEGFRIED.

O. Hagemann, *Berichtigung und Ergänzung zu dem Aufsatze: „Beitrag zur Lehre vom Stoffwechsel der Wiederkäuer“* (siehe vorst. Referat). Vf. hat versäumt, die Energie, welche den Körper als Methan verläſst, von den Einnahmen abzuziehen. Es sind daher nicht 2210, sondern nur 1983 Cal. für Respirationszwecke und Fettansatz zur Verfügung. — Ferner soll der „Nüchternwert“ kein absoluter Nüchternwert sein, sondern ein Wert 8—10 Stunden nach der Verdauung, wo der wiederkäuende Hammel sich noch immer in mittlerer Verdauungsthätigkeit befindet. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1899**. Suppl. 382. 25/10.) SIEGFRIED.

E. Rost, *Notiz zur Kenntnis der Ausscheidung des Borax.* Borax, der Kaninchen intravenös oder subkutan injiziert wurde, gelangte im Dünn- u. Dickdarm zur

Ausscheidung. Borax gehört also zu denjenigen Stoffen, welche nach ihrer Ausscheidung wieder resorbiert werden können. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1899**. 568—70. 25/10. [21/7.*].) SIEGFRIED.

G. **Martius**, *Beitrag zur Kenntnis der Wirkung des Poleyöles.* Dieses Öl kommt im Handel als *Spanisches Öl*, aus Mentha Pulegium (Flohkraut) gewonnen, D^{15} 0,93 bis 0,96, als Amerikan. Öl (Penny-Royal aus Hedeoma pulegioides L.) mit D^{15}. 0,925 bis 0,94 und als russisches Öl (Mentha Pulegii micranthum L.), D^{15}. 0,937, vor. Bei uns ist das Spanische Öl im Verkehr. Nach den Unterss. von PLEISSNER (LIEBIG's Ann. **296**. 1; C. **91**. I. 590) (vergl. auch SEMMLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. II. 3515; C. **93**. I. 277; ferner WALLACH, LIEBIG's Ann. **289**. 337; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2455; C. **96**. I. 492) ist in dem Poleyöl eine Verb. das Pulegon vorhanden. Die Prüfungen des Vf.'s erstreckten sich auf das Poleyöl selbst, das *Pulegon* u. das daraus von WALLACH erhaltene *Methylhexanon.* Aus den Unterss. geht hervor, dafs das Poleyöl, in den Körper eingeführt, schwere anatomische Veränderungen hervorzubringen vermag, die in einer Degeneration der Leber, Nieren und des Herzens bestehen. Das Pulegon bewirkt die gleichen Erscheinungen und ist als Ursache der Wirkungen des Öles zu betrachten. Das Methylhexanon schliefslich übt im allgemeinen zwar ähnliche Wirkungen aus, aber es bestehen quant. als auch graduelle Unterschiede. Vf. warnt vor der therapeut. Anwendung des Poleyöles und des Pulegons. (Arbb. Kais. Ges.-A. **15**. 443—55.) PROSKAUER.

Skchiwan, *Beitrag zum Studium des Schicksals der Hefen im Organismus.* Vf. injizierte Tieren pathogene und nichtpathogene Hefen und zeigte, dafs die Zerstörung derselben in den Körpersäften auf einer Einhüllung durch die Leukocyten beruhe. Dadurch ist indessen nicht die baktericide Wirkung der Körpersäfte auf die Hefen ausgeschlossen. Schliefslich wird nämlich die Zerstörung durch Phagocytose beendet. (Ann. Inst. Pasteur **13**. 770—77. Odessa.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Wutzdorf, *Die in Thomasschlackenmühlen beobachteten Gesundheitsschädigungen und die zur Verhütung derselben erforderlichen Mafsnahmen.* Nach einem an den Staatssekretär des Inneren unterm 6/10. 1897 erstatteten Gutachten. Das letztere behandelt die Erkrankungen infolge des Thomasschlackenstaubes und ihre Ursachen. Auf Grund desselben sind unterm 25/4. d. Js. „Vorschriften über die Einrichtung und den Betrieb gewerblicher Anlagen, in denen Thomasschlacke gemahlen oder Thomasschlackenmehl gelagert wird“, erlassen worden. Diese Vorschriften bilden den Schlufs der Abhandlung. (Arbb. Kais. Ges.-A. **15**. 487—99.) PROSKAUER.

Å. **Pettersson**, *Experimentelle Untersuchungen über das Konservieren von Fleisch und Fisch mit Salzen.* Vf. stellte fest, dafs in Fleisch- u. Fischpräparaten, welche mit 15% Kochsalz behufs Konservierung behandelt worden waren, konstant u. reichlich eine Vegetation von Mikroorganismen stattfand. Es steht dieses Ergebnis im Einklang mit den Unterss. von STADLER (Arch. Hyg. **35**. 40; C. **99**. I. 1248). Man darf wohl als sicher hinstellen, dafs Mikroorganismen bei dem Entstehen des speziellen Geschmackes, Geruches, der Konsistenz und Farbe dieser Salzkonserven die bestimmende Rolle spielen. (Berl. klin. Wchschr. **36**. 915—16. Upsala. Hyg. Inst. Prag.) PROSKAUER.

R. **Kayser**, *Ältere und neuere Konservierungsmittel von Nahrungsmitteln und deren Beurteilung.* Unsere Nahrungsmittel haben mehr oder weniger Neigung, zu verderben und dadurch für den Genufs untauglich zu werden. Das Streben, den

Eintritt des Verderbens zu verhindern oder möglichst hinauszuschieben, führte auf empirischem Wege zur Konservierung, deren älteste Verfahren Trocknen, Räuchern und Pöckeln gewesen sind. Alt sind auch einige Sonderverff., wie das Schwefeln des Weines, das Hopfen des Bieres. Früchte wissenschaftlicher Forschungen sind schon das Gefrierverf., die Sterilisation, namentlich aber der Zusatz von Chemikalien. Durch die Art der Konservierung sollten Geschmack, Geruch, äufsere Beschaffenheit des Nahrungsmittels möglichst wenig verändert, der Nährwert nicht vermindert werden, das Konservierungsmittel selbst darf keine gesundheitsschädlichen Eigenschaften haben. Statt dafs aber die Konservierung durch chemische Mittel, welche als die geeignetste erscheint, als technische, wirtschaftliche und sanitäre Errungenschaft ersten Grades beurteilt würde, macht sich zur Zeit eher das Gegenteil bemerkbar. Man verlangt scheinbar, dafs ein Konservierungsmittel nicht nur als solches wirksam, sondern in beliebigen Mengen, d. h. in weit gröfseren, als sie jemals zweckmäfsig zur Anwendung gelangen können und kommen, dem menschlichen Organismus einverleibt, sich als indifferente Substanz erweisen soll. Ebensowenig, wie eine absolute Unschädlichkeit bei den alt bewährten und durch Gewohnheitsrecht geheiligten Konservierungsmitteln, wie Kochsalz, Salpeter, Kreosot vorhanden ist, ebensowenig sollte man solche übertriebenen Anforderungen an die modernen chemischen Konservierungsmittel stellen, so an Bors., Borax, Salicyls., Benzoës. Es ist bisher noch niemals ein Fall bekannt geworden, dafs Gesundheitsschädigungen eingetreten sind durch Genufs von Nahrungsmitteln, die mit diesen Chemikalien konserviert waren, wohl aber sind Massenerkrankungen durch nicht konservierte, äufserlich als verdorben nicht erkennbare Nahrungsmittel häufig. Bei einer sachgemäfsen Förderung der Konservierung würde diese ständige Rubrik der Zeitschriften sicher kleiner werden. Eine Würdigung dieses Wertes der Konservierungsmittel ist, ohne Zweifel zum Schaden des allgemeinen Wohles, nicht allgemein vorhanden. Mittel, welche schon verdorbenen Nahrungsmitteln den Anschein guter geben sollen, scheiden bei dieser Betrachtung selbstverständlich aus. (Z. öffent. Ch. 5. 431—34. 30/10. [21/10] Nürnberg.)

Woy.

Analytische Chemie.

M. Hönig, *Zur Salpetersäurebestimmung im Wasser. Indigotrisulfosaure Salze* (Na und K) eignen sich wegen ihrer Löslichkeit und Krystallisierbarkeit (s. S. 1052) besonders gut zur Bestimmung von HNO_3 im W. nach Marx-Trommsdorff. Man verwendet eine Lsg., die 1,4200 g Na-Salz oder 1,5407 g K-Salz im Liter enthält (äquivalent einer $^1/_{10}$ n.-Permanganatlsg.), und braucht, wenn 25 ccm des W. 1 mg N_2O_5 enthalten, 5,5 ccm jener Lsg. und 50 ccm konz. Schwefels., damit der grüne Farbenton 5 Minuten bestehen bleibt u. dann erst in Gelbgrün übergeht. Um genaue Resultate zu erhalten, mufs man Vorverss. anstellen und das zu prüfende W. möglichst auf die oben angegebene Konzentration durch Verdünnen oder Eindampfen einstellen. (Festschrift der Techn. Hochschule Brünn zur Feier ihres 50-jährigen Bestehens und der Vollendung des Erweiterungsbaues im Oktober 1899. Sep. v. Vf.)

Rassow.

Martha Austin, *Die Ammoniumdoppelphosphate von Beryllium, Zink und Kadmium in analytischer Beziehung.* (Z. anorg. Ch. 22. 207—20. — C. 99. I. 791.)

Düsterbehn.

W. Scholtz, *Über den Nachweis von Arsen auf biologischem Wege in den Hautschuppen, Haaren, Schweifs und Urin.* Vf. berichtet über vergleichende Versuche, welche er behufs Nachweis des Arsens mittels des Marsh'schen Apparates und auf biologischem Wege durch den Schimmelpilz Penicillium brevicaule mit den oben ge-

nannten, von mit Arsen behandelten Patienten stammenden Objekten angestellt hatte. Das MARSH'sche Verf. lieferte überall negative Resultate, während das biologische Verf. das Arsen durch das Auftreten des charakteristischen Knoblauchgeruches stets sicher nachweisen liefs (vgl. ABBA, Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **4**. 806; C. **98**. II. 1281). Man kann nach Vf. durch das Verf. noch $^1/_{200}$—$^1/_{500}$ mg As auffinden. Bei der Unters. von Urin empfiehlt es sich, den Uringeruch durch Behandlung mit Tierkohle zu entfernen. (Berl. klin. Wchschr. **36**. 913—15. Breslau. Dermatol. Klin.) PROSKAUER.

F. A. Gooch und **Frederick H. Morley**, *Die Bestimmung des Goldes nach der jodometrischen Methode.* (Z. anorg. Ch. **22**. 200—6. — C. **99**. I. 847.) DÜSTERB.

Albert Neumann, *Zur Vereinfachung der Phenylhydrazinzuckerprobe.* Es empfiehlt sich, die Menge des Phenylhydrazins möglichst zu beschränken, dagegen einen Überschufs von Essigs. zu nehmen. Da das Auskrystallisieren des Osazons durch diesen Überschufs erschwert wird, ist nach beendigter Rk. mit Alkali abzustumpfen. Auch die Ggw. von Natriumacetat begünstigt die Abscheidung des Osazons. Zu 5 ccm Zuckerlösung, bezw. Zuckerharn werden 2 ccm mit Natriumacetat gesättigter Essigs. u. 2 Tropfen Phenylhydrazin hinzugefügt, die Mischung wird auf 3 ccm eingedampft, was in einem im unteren Drittel kugelförmig ausgebauchten Reagensglase in 1 Minute erreicht wird. Beim Abkühlen scheidet sich das Osazon aus. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1899**. Suppl. 549—52. 25/10. [23/6.*].) SIEGFRIED.

Henri Imbert und **A. Astruc**, *Prüfung und Titrierung der Kakodylate.* Die Kakodyls., $AsO(OH)(CH_3)_2$, reagiert gegenüber Helianthin A neutral, gegen Phenolphtaleïn wie eine einbasische S. Diese Eigenschaft benutzten die Vff. zur Gehaltsbestimmung von käuflichem Kakodylnatrium. Dieses Salz, welches gegenüber Phenolphtaleïn theoretisch neutral ist, reagierte thatsächlich stets sauer, enthielt also freie S. Wahrscheinlich ist das Na-Salz in wss. Lsg. zum Teil dissociiert u. kommt bei seiner Darst. infolgedessen stets mit freier Säure gemischt zur Abscheidung. Diese gegen Phenolphtaleïn sauer reagierenden Lsgg. müssen zuerst in Ggw. des genannten Indikators mit NaOH neutralisiert werden. Ist dies geschehen, so titriert man in Ggw. von Helianthin mit n. Salzs. bis zum Eintritt der Rosafärbung. — Die Kakodyls. und die Kakodylate geben die charakteristischen Magnesia- und Molybdänfällungen nicht. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 392—95. 1/11.) DÜSTERBEHN.

O. Kellner, **Fr. Hering** und **O. Zahn**, *Zur Bestimmung der pentosanfreien Rohfaser nach J. König.* Vff. haben bei der Ausführung einer gröfseren Reihe von Fütterungsverss. bei Analyse des Futters und des Kotes das von KÖNIG (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **1**. 3; C. **98**. I. 420) ausgearbeitete Verf. zur Bestimmung der pentosanfreien Rohfaser in Anwendung gebracht. Bezüglich der Fehlergrenzen hat das KÖNIG'sche Verf. etwa die gleiche Genauigkeit, wie das Weenderverf. So wurden auf asche- und proteïnfreier Rohfaser bezogen an pentosanfreier Rohfaser in $^0/_0$ der Trockensubstanz gefunden bei 6 Parallelbestimmungen für Weizenstroh 38,09—38,49$^0/_0$, für Melasseschnitzel 14,51—15,35$^0/_0$, für Ochsenkot 30,06—30,82$^0/_0$.

Zur Prüfung, bis zu welchem Grade Proteïn und Pentosane nach dem neuen Verf. in Lsg. gehen, wurde die nach KÖNIG erhaltene Rohfaser einiger Kotproben verglichen mit der nach Weenderart erhaltenen. In ersterer wurden in 6 Perioden erhalten 2,38—3,34$^0/_0$ Pentosane und 0,658—1,428$^0/_0$ Stickstoff, in letzterer bei 9 Verss. 16,08—21,19$^0/_0$ Pentosane und 0,662—0,998$^0/_0$ Stickstoff. Dieses Ergebnis stimmt mit den von KÖNIG an Futtermitteln erhaltenen Resultaten gut überein. Wurde von der nach Weenderart erhaltenen Rohfaher Asche, Pentosane und Stickstoffsubstanz abgezogen, so stimmte der Rest bei Futtermitteln mit der Rohfaser nach KÖNIG

sehr gut überein, bei Kot war letztere bis zu 2°/₀ höher. Dies erklärt sich dadurch, dafs die Rohfaser nach König ja stets noch etwas Pentosane enthält, diese aber bei der zweiten Sorte voll in Abzug gebracht worden waren.

Die neue Methode nach König ist insofern ein beachtenswerter Fortschritt, als sie eine bessere Trennung der Stoffgruppen in den Pflanzenstoffen gestattet. Die Bestimmung der pentosanfreien Rohfaser wurde mit Hilfe eines Autoklaven, der mit einem Gaszufuhrregulator versehen war, ausgeführt. Bei der Herstellung der Asbestfilter wurde auf die Filterplatte zunächst ein Papierfilter gelegt, darauf der feinverteilte aufgeschlämmte Asbest, der zusammen mit der Rohfaser nach dem Trocknen von dem Filter wieder getrennt wurde. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **2.** 784—86. Okt.) Woy.

Wilhelm Vaubel, *Über die Bromaufnahme der Phenole.* Anknüpfend an die Veröffentlichung von Ditz u. Cedivoda (S. 849) giebt Vf. einige historische Notizen über seinen Anteil an der Aufklärung des Verhaltens von Phenolen gegen Brom u. empfiehlt Bromierung und Titration in stark s. Lsg. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1031 bis 1032. 24/10.) Woy.

Vereinbarungen *zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genufsmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich, Schweizerisches Lebensmittelbuch und Codex alimentarius Austriacus.* In einer zwanglosen Reihe von Aufsätzen soll ein Vergleich der obigen drei Entwürfe vorgenommen werden, namentlich um die Unterschiede der aufgenommenen Untersuchungsmethoden und Beurteilungsnormen zu erweisen. Das Kapitel *Milch* wird von A. Forster-Plauen behandelt und in ihm nur wenige Differenzpunkte minderer Wichtigkeit gefunden. (Z. öffent. Chem. **5**. 435—37. 30/10.) Woy.

Chapelle, *Neue Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung der reduzierenden Zucker.* Zur Abtrennung der Kupferoxydulndd. benutzte Vf. eine kleine Zentrifuge. Die Fehling'sche Lsg. war folgendermafsen zusammengesetzt: $CuSO_4$ 35 g, Weins. 92 g, NaOH 115 g, KOH 70 g, gel. in W. zu 1 l; 100 ccm geben 1 g Cu_2O. 25 ccm dieser Kupferlsg. werden in den Röhren der Zentrifuge mit der Zuckerlsg. gemischt und das Gesamtsvolum auf 37,5 ccm gebracht. Die Röhren werden dann in einer bei 110° sd. $CaCl_2$-Lsg. 6 Minuten, wenn Glucose, und 10 Minuten, wenn Laktose vorliegt, erhitzt u. darauf zentrifugiert. Nach 3—4 Minuten haftet der Nd. fest an den Wandungen der Röhren, die Fl. wird abgegossen, der Nd. mit sd. W. abgespült u. nochmals zentrifugiert. Man trocknet die Röhre im Luftbad bei 150—180°, was in weniger als 5 Minuten geschehen ist, und wägt. Das Verhältnis zwischen dem Gewicht x des Zuckers und dem Gewicht y des erhaltenen Cu_2O läfst sich durch die Formel $y = Ax^2 + Bx + C$ ausdrücken, in der A, B und C für jeden Zucker verschiedene Werte vorstellen, und zwar ist:

$$y = -0{,}0025\,x^2 + 2{,}35\,x + 3{,}5 \text{ für Glucose,}$$
$$y = -0{,}0025\,x^2 + 2{,}40\,x + 2{,}5 \text{ für Saccharose,}$$
$$y = -0{,}00025\,x^2 + 1{,}435\,x + 6{,}8 \text{ für Laktose.}$$

Milch, Urin und Magensaft müssen vorher durch Bleiessig u. Natriumsulfatlsg. gereinigt werden.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Zucker durch alkal. Quecksilberlsg. nach Sachsse hat Vf. ebenfalls mit Vorteil die Zentrifuge benutzt. Die Zus. der Sachsse'schen Lsg. wurde wie folgt abgeändert: HgJ_2 22,7 g, KJ 40 g, KOH 100 g, gel. in W. zu 1 l; 100 ccm enthalten 1 g Hg. Das Verhältnis zwischen dem Gewicht x des Zuckers und dem Gewicht y des Hg ist das folgende:

$$y = -0{,}005\,x^2 + 2{,}8\,x + 8 \text{ für Glucose,}$$
$$y = -0{,}0085\,x^2 + 3{,}75\,x + 4{,}3 \text{ für Saccharose.}$$

(J. Pharm. Chim. [6] **10**. 395—98. 1/11. Paris. École sup. d. Pharm.) DÜSTERB.

G. H. A. Clowes, *Analytische Methode zur Nachweisung und Bestimmung von Formaldehyd, sowohl im freien Zustande, als auch in seinen Verbindungen. (Mitgeteilt von* **B. Tollens.**) Zur Bestimmung des freien Formaldehyds sind bereits zahlreiche Methoden vorgeschlagen worden (vgl. die Zusammenstellung von C. E. SMITH, Am. Journ. of Pharm. **1898**. 86), doch hat es bisher an einem Verf. gefehlt, den Aldehyd in seinen Verbb., d. h. *Methylengruppen*, quantitativ zu ermitteln. Es hat sich nun gezeigt, dafs beiderseitig an Sauerstoff gebundene Methylengruppen sich durch Erhitzen mit SS. — mehr oder weniger leicht — aus ihren Verbb. herausspalten lassen, und dafs man den hierbei frei werdenden Formaldehyd bequem und genau in Form seines Kondensationsprod. mit Phloroglucin bestimmen kann. Dieser, das *Methylenphloroglucin*, $C_7H_6O_3$, entsteht quantitativ, wenn man z. B. 2,5 ccm 40°/₀ig, wss. Formaldehydlsg. mit einer filtrierten Lsg. von 0,3—0,35 g Phloroglucin in 15 ccm W. + 15 ccm konz. Salzs. 2 Stdn. auf 70—80° erwärmt, am anderen Tag den etwas schleimigen Nd. in einen mit Asbest beschickten GOOCH'schen Tiegel filtriert, mit 60 ccm W. auswäscht, 4 Stdn. bei ca. 100° trocknet und das etwas hygroskopische Prod. in einem verschlossenen Gläschen wägt. Da hierbei aus 30 Teilen Aldehyd ca. 138 Tle. Phloroglucid gewonnen werden, so ist letzteres nach der Gleichung:

$$HO\cdot C_6H_2<^{OH}_{OH} + OCH_2 = HO\cdot C_6H_2<^{O}_{O}>CH_2 + H_2O$$

entstanden. Das im Dampfschrank getrocknete Formaldehydphloroglucid enthält noch etwa $^1/_2$ Mol. H_2O, welches bei 110° entweicht; wl. in A.; ll. in konz. KOH mit ziegelroter Färbung; in der Fällungsflüssigkeit zu etwa 2°/₀ l. — Anscheinend beim Arbeiten in der Kälte hat COUNCLER (Chem.-Ztg. **20**. 585; C. **96**. II. 485) aus Formaldehyd u. Phloroglucin eine von ihm $C_{13}H_{12}O_6$ (= $CH_2O + 2C_6H_6O_3 - H_2O$) formulierte Verb. erhalten; vielleicht ist diese mit der obigen identisch; die prozentische Zus. beider ist fast genau die gleiche. — Wie oben erwähnt, erfolgt die Spaltung der Methylenverbb. durch SS. verschieden leicht; bei den folgenden Substanzen *Trimethylenmannit*, $C_6H_8(CH_2)_3O_6$, *Trimethylensorbit*, $C_6H_8(CH_2)_3O_6$, *Dimethylenduleit*, $C_6H_{10}(CH_2)_2O_6$, *Dimethylenrhamnit*, $C_6H_{10}(CH_2)_2O_5$, *Dimethylengalaktonsäure*, $C_6H_8\cdot(CH_2)_2O_7 + H_2O$, *Dimethylengluconsäure*, $C_6H_8(CH_2)_2O_7$, und *Monomethylenrhamnonsäurelakton*, $C_6H_8(CH_2)O_5$, genügte es, die mit 5 ccm W. übergossene Substanz zwei Stunden mit 30 ccm einer filtrierten Lsg. von 2 g Phloroglucin in 90 ccm W. + 90 ccm Salzs. der D. 1,19 auf 70—80° zu erwärmen (event. nachdem vorher die Fl. bis zum Auftreten einer Trübung über freier Flamme erhitzt war), um eine vollständige Spaltung zu erzielen. Bei der *Dimethylenxylonsäure*, $C_5H_6(CH_2)_2O_6 + {}^1/_2H_2O$, dem *Monomethylenmannonsäurelakton*, $C_6H_8(CH_2)O_6$, und der *Monomethylen-d-glucose*, $C_6H_{10}(CH_2)O_6 + {}^1/_2H_2O$, war jedoch die Anwendung eines Gemisches von 10 ccm konz. Schwefels. mit 15 ccm W. und bei der *Monomethylenzuckerlaktonsäure*, $C_6H_6\cdot(CH_2)O_7 + H_2O$, sowie dem *Trimethylendisaccharin*, $C_{12}H_{14}(CH_2)_3O_{10}$, die Anwendung einer noch stärkeren Schwefels. erforderlich. Die ihrer Konstitution nach noch nicht aufgeklärte *Monomethylenweinsäure*, $C_4H_4(CH_2)O_6$ (?), gab nach keinem der geschilderten Verff. zufriedenstellende Zahlen. — Für die Berechnung der vorhandenen Menge Formaldehyd oder Methylen genügt es, das Gewicht des gegen 100° getrockneten Phloroglucids durch 4,6, bezw. 9,85 zu dividieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2841—48. 13/11. [20/10.] Agrik.-chem. Lab. d. Univ. Göttingen.) STELZNER.

H. M. Gordin, *Eine einfache alkalimetrische Methode, salzbildende Alkaloide unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zu bestimmen.* Die quantitative

Bestimmung der Alkaloide durch Lösen derselben in einem Überschuſs eingestellter Säure und Zurücktitrieren des nicht gebundenen Restes der S. unter Zusatz eines passenden Indikators leidet fast immer — wenn sie nicht überhaupt deshalb undurchführbar wird, weil das Alkaloid die S. nicht genügend fest bindet — an dem Übelstand, daſs die Lsgg. gefärbt sind und der Farbenumschlag des Indikators deshalb nicht scharf erkennbar ist. Diese Schwierigkeit läſst sich nun ganz vermeiden, wenn man vor dem Zurücktitrieren des Säureüberschusses das Alkaloid durch ein geeignetes, völlig neutrales Reagens aus der Lsg. entfernt. Für letzteren Zweck sind das WAGNER'sche, sowie das MAYER'sche Reagens besonders brauchbar. Da die Perjodide, wie der Vf. in Gemeinschaft mit PRESCOTT in zahlreichen, in den letzten Jahren erschienenen Abhandlungen gezeigt hat, der allgemeinen Formel $(Alkal.HJ)_m \cdot J_n$ entsprechen, und die HgJ_2-Doppelsalze die Zus. $(Alkal.HJ)_m \cdot (HgJ_2)_n$ haben, also in beiden Fällen von 1 Mol. Alkaloid 1 Mol. S. fixiert wird, so ist das Prinzip der Methode, sowie auch die Ausführung und Berechnung der Titrationen ohne weiteres verständlich. Als Titerfl. verwendet der Vf. $^1/_{20}$ n. Salzs., bezw. Kalilauge, welche man vorteilhaft auf ein reines Alkaloid, z. B. Morphin, einstellt; nimmt man zu den Fällungen das WAGNER'sche Reagens, so ist der zum Zurücktitrieren verwendete aliquote Teil des Filtrates zunächst durch einige Tropfen 10%ig. Thiosulfatlsg. zu entfärben. — Die Methode gab beim *Morphin*, *Hydrastin*, *Strychnin*, *Atropin*, *Caffeïn* und *Cocaïn* sehr genaue Zahlen, versagte dagegen beim *Berberin* u. *Colchicin*. Die Gründe hierfür sind, daſs das Berberin zwar mit SS. gut krystallisierte Salze bildet, daſs aber bei der Fällung der Lsgg. mit Alkaloidreagenzien die Säuren an der Rk. keinen Teil nehmen. Das Colchicin ist nur aus so stark sauren Fll. fällbar, daſs ein genaues Zurücktitrieren der S. nicht möglich ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2871 bis 2876. 13/11. [27/10.] University of Michigan. Ann Arbor. Mich.) STELZNER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Farbstoffe. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verf. zur Darst. von wasserlösl. Beizenfarbstoffen aus Dinitroanthrachinon.* Die nach dem Verf. des Pat. 6526 dargestellten Gemenge von Amidopolyoxyanthrachinonsulfosäuren lassen sich durch Erhitzen mit ganz verd. Alkalien oder besser mit den Hydroxyden der alkal. Erden oder ähnlich wirkender Basen unter Druck in Farbstoffe von wesentlich besseren Färbeeigenschaften überführen. Bei diesem Prozesse werden nicht etwa, wie man voraussehen sollte, die Sulfogruppen abgespalten, sondern die Sulfos. als solche bleibt intakt, und nur die Amidogruppen werden durch Hydroxyl ersetzt. Es entsteht ein Gemenge von isomeren bekannten Polyoxyanthrachinonsulfoss., insbesondere der beiden bekannten Hexaoxyanthrachinonsulfoss. (vgl. DRP. 75490, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. Ref. 838; C. **94** II. 502), wie man sich leicht durch Unters. der nach Abspaltung der Sulfogruppen erhaltenen Hexaoxyanthrachinone überzeugen kann. (Patentbl. **20**. 776. DRP. 104750. 4/11. 98.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Safraninazofarbstoffe.* Durch Einw. der Diazoverbb. des Phenosafranins und seiner Homologen auf die aromatischen Basen der Anilin- und Naphtylaminreihe erhielten BEYER & KEGEL (Mon. scient. **1886**. 984—985) Farbstoffe, welche jedoch hervorragende tinktorielle Eigenschaften nicht besaſsen u. darum eine praktische Verwertung niemals gefunden haben. Derselbe Gegenstand wurde später wieder aufgenommen (vgl. die franz. Patentschrift 265438 in RITTER's Cabinet technique **1897**, Nr. 45). In diesem Patente wird ein Verf. beschrieben, welches durch Einw. der diazotierten Safranine auf die alkylierten Basen der Anilinreihe bei Abwesenheit von Mineralss. zu brauchbaren Farbstoffen führt. Bei Anwendung der

Diazoverbb. der asymmetrisch dialkylierten Safranine, welche letzteren in der oben genannten Publikation von BEYER & KEGEL nicht vorgesehen waren, einerseits und α-Naphtylamin andererseits gelangt man nun aber zu blauen bis blaugrünen Farbstoffen, welche diejenigen des franz. Pat. 265438 an Waschechtheit bedeutend übertreffen. Dabei ist man nicht genötigt, diese Farbstoffe in Ggw. von kostspieligen organischen SS., wie es das erwähnte französische Patent vorschreibt, darzustellen; dieselben entstehen vielmehr leicht und glatt in Ggw. der wohlfeilen mineralischen Säuren. In vorliegendem Falle ist die Anwendung von organischen SS. sogar ausgeschlossen, da hierbei andere vollkommen wertlose Farbstoffe entstehen. Des weiteren sind auch die teueren alkylierten Basen des französischen Patentes durch das billige α-Naphtylamin ersetzt worden. Dargestellt wurden die Farbstoffe aus folgenden Safraninen:

Diäthylphenosafranin, erhalten durch Oxydation eines Gemenges von 1 Mol. p-Amidodiäthylanilin + 2 Mol. Anilin in bekannter Weise;

as-Dimethyltolusafranin aus 1 Mol. p-Amidodimethylanilin + 2 Mol. o-Toluidin;

as-Diäthyltolusafranin aus 1 Mol. p-Amidodiäthylanilin + 2 Mol. o-Toluidin;

as-Dimethylphenotolusafranin aus 1 Mol. p-Amido-p-amidodimethylanilin + 1 Mol. Anilin + 1 Mol. o-Toluidin oder 1 Mol. p-Amidodimethylanilin + 1 Mol. Anilin + 1 Mol. p-Toluidin oder 1 Mol. p-Amidodimethylanilin + 1 Mol. Anilin + 1 Mol. p-Toluidin oder 1 Mol. p-Amidodimethylanilin + 1 Mol. o-Toluidin + 1 Mol. p-Toluidin.

as-Diäthylphenotolusafranin aus 1 Mol. p-Amidodiäthylanilin + 1 Mol. Anilin + 1 Mol. o-Toluidin oder 1 Mol. p-Amidodiäthylanilin + 1 Mol. Anilin + p-Toluidin oder 1 Mol. p-Amidodiäthylanilin + 1 Mol. o-Toluidin + 1 Mol. p-Toluidin oder Gemenge derselben. Die so gewonnenen Farbstoffe unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften wenig. Sie stellen bronzefarbige oder blaue Pulver dar, ll. in W., weniger in A., mit blauer bis grünblauer Farbe; auf Zusatz von Alkalien fällt der Farbstoff mit violetter Farbe aus. Behandelt man die wss. Lsgg. mit Zinkstaub bei gelinder Wärme, so schlägt die blaue Farbe zunächst in violettrot um, worauf bald vollständige Entfärbung eintritt; die vom Zinkstaub abfiltrierte farblose Lsg. färbt sich an der Luft wieder violett. In konz. Schwefels. lösen sich die neuen Farbstoffe mit grüner bis gelbgrüner Farbe. Mit 10%ig. Essigs. auf tanniertem Kattun gefärbt, erzeugen die Farbstoffe dunkelblaue, graublaue, grünlichblaue oder blaugraue Nuancen. (Patentbl. **20**. 777. DRP. 104906. 25/9. 97.)

Anstriche. **Philipp Emanuel**, **Heinrich Wächter** und **Hans Zugt**, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung einer Glanzwichse.* Die Wichse, welche dem Leder ohne Zuhilfenahme einer Bürste Glanz verleihen soll, wird hergestellt durch Mischen einer Leimlsg. mit isländischem Moos, Borax, Ricinusöl, Thran, Olivenöl und einem Farbstoff. Die Mischung wird schliefslich so lange eingedampft, bis die gewünschte Konsistenz erreicht ist. (Patentbl. **20**. 756. DRP. 104749. 31/8. 98.)

Appretieren. **The Marsden Company**, Philadelphia, *Verfahren zur Herstellung wasserdichter Gewebe, Seilerei-, Wirk- oder Flechtwaren.* Zwischen den zur Herstellung der Waren benutzten Fäden werden Fäden von Nitrocellulose eingearbeitet u. die gemischte Ware dann mit einem Lösungsmittel für die Nitrocellulose, nämlich Essigsäureamyl- oder -äthyläther befeuchtet. Hierdurch bildet sich in der Umgebung der Nitrocellulosefäden eine Lösung derselben, welche sich den inneren Schichten des Gewebes mitteilt, während die Aufsenseiten der Ware ihre natürliche faserige Erscheinung beibehalten. (Patentbl. **20**. 730. DRP. 103506. 28/9. 97.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Knoll & Co.**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Monoacetylpyrogallol.* Das Verf. zur Darst. von Monoacetylpyrogallol besteht darin, dafs man Pyrogallol mit der molekularen Menge Essigsäureanhydrid, bezw. Acetylchlorid am besten in Ggw. eines Verdünnungsmittels behandelt u. das Monoacetat durch Abdestillieren des Lösungsmittels gewinnt, oder indem man Pyrogallol mit der mehrfach molekularen Menge eines Acetylierungsmittels behandelt und aus dem erhaltenen Gemisch zunächst das gebildete Triacetat in geeigneter Weise abscheidet und dann das Monoacetat durch Extraktion gewinnt.

Das *Pyrogallolmonoacetat* stellt einen durchsichtigen Sirup dar, der beim längeren Stehen oder Behandeln mit etwas A. oder W. Krystalle ausscheidet. Im Vakuum kann die Substanz unzersetzt destilliert werden, Kp_{16}. 220°; ll. in W., Aceton, A., Ä. etc., wl. in Lg., Bzl. und Homologen. Der neue Körper wird in der Dermatologie und Photographie verwendet. — *Pyrogalloldiacetat*, F. 110—111°, l. in Alkali. (Patentbl. **20**. 711. DRP. 104663. 17/2. 98.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten der Diamidoanthrachinone.* Das Verf., Halogenderivate der Diamidoanthrachinone darzustellen, besteht darin, dafs man die Diamidoanthrachinone mit Chlor oder Brom oder halogenentwickelnden Mitteln behandelt. Die erhaltenen Prodd. enthalten sehr wahrscheinlich das Halogen zum Teil an dem Stickstoff gebunden u. lassen sich beim Erwärmen mit rauchender Schwefels. in wertvolle Farbstoffe überführen. — *1,5-Diamidoanthrachinonchlorid*, schöne, metallglänzende, gelbrote Nadeln aus Nitrobenzol oder Anilin, die sich oberhalb der Thermometergrenze zersetzen; wl. in allen organ. Lösungsmitteln, die konz. schwefelsaure Lsg. ist braungelb, die Lsg. in 40%ig. Oleum ist schmutzig violett u. beim Erwärmen lebhaft grün; beim Erwärmen mit borsäurehaltigem 40%ig. Oleum entsteht eine lebhaft blaue Lsg., die beim Verdünnen mit Schwefels. einige Zeit beständig ist. Ähnliche Eigenschaften besitzt das *1,5-Diamidoanthrachinonbromid*, metallglänzende, gelbrote Nadeln aus Nitrobenzol oder Anilin, zers. sich oberhalb 330° unter Zers. *1,8-Diamidoanthrachinonbromid*, schöne, metallglänzende, braunrote Nadeln aus Pyridin oder Nitrobzl., schmilzt oberhalb der Thermometergrenze, löst sich in konz. Schwefels. mit braungelber Farbe; beim Erwärmen mit borsäurehaltigem 40%igem Oleum entsteht eine braunrote Lsg., die beim Verdünnen mit Schwefelsäure violett wird und eine starke Fluoreszenz zeigt. Analoge Eigenschaften besitzt das *1,8-Diamidoanthrachinonchlorid.* (Patentbl. **20**. 773. DRP. 104901. 5/6. 98.)

Chr. Rudolph, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung von α_1-β_3-Dioxynaphtalin-α_4-sulfosäure.* Das Verf. der Darst. von α_1-β_3-Dioxynaphtalin-α_4-sulfosäure besteht in dem Erhitzen der α_1-Chlornaphtalin-α_4-β_3-disulfos. mit Alkalien auf 200 bis 230°. Hierbei erhält man die Dioxys. in einem Zustande vorzüglicher Reinheit. — Das Ausgangsprod., die *α_1-Chlornaphtalin-α_4-β_3-disulfosäure*, wird durch Sulfurieren der α_1-Chlornaphtalin-β_3-sulfos. (vgl. Patent 101349; C. **99**. I. 960) erhalten. (Patentbl. **20**. 773. DRP. 104902. 4/9. 98.)

Vereinigte Chininfabriken, Zimmer & Co., G. m. b. H, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung geschmack- und geruchloser Cotoïnderivate.* Das Verf. zur Darst. von Kondensationsprodd. aus Formaldehyd, Cotoïn u. Phenolen besteht darin, dafs man Formaldehyd, statt nach dem Verf. des Hauptpatentes auf Cotoïn allein, auf molekulare Gemische von Cotoïn mit Phenolen einwirken läfst. Hergestellt wurden folgende Produkte: Methylencotoïnresorcin, Methylencotoïnhydrochinon, Methylencotoïnguajakol, Methylencotoïntannin, Methylencotoïn-β-naphtol. — *Methylencotoïnresorcin*, $C_{21}H_{18}O_6$, amorphes, gelbrotes Pulver, unl. in A., Ä., Bzl., Chlf., Eg. und NaOH. *Methylencotoïnhydrochinon*, $C_{21}H_{18}O_6$, amorphes, gelbliches Pulver, unl. in A., Ä. und Bzl., wl. in Chlf. und Aceton. *Methylencotoïnguajakol*, amorphes, gelbes Pulver, unl. in A., Ä. und Bzl., ll. in Chlf. u. NaOH. *Methylencotoïntannin*, $C_{29}H_{22}O_{12}$, hellgelbes Pulver, unl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln, ll. in NaOH. *Methylencotoïn-β-naphtol*, gelbes Pulver, unl. in A., Ä. und Bzl., l. in Chlf., Aceton u. NaOH. Alle Verbb. zers. sich beim Erhitzen. (Patentbl. **20**. 773. DRP. 104903. 16/9. 98. — Zus.-Pat. zu 104362. 14/6. 98.; vgl. C. **99**. II. 951.)

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung von p-Sulfophenol-Quecksilber-Ammoniumtartrat.* Die Darst. des p-Sulfophenol-Quecksilber-Ammoniumtartrats besteht darin, dafs frisch bereitetes Parasulfophenolquecksilber in Weins. unter nachherigem Zusatz von Ammoniak oder in weinsaurem Ammoniak gel. und das resultierende Doppelsalz durch Eindampfen zur Trockne gebracht wird. Das erhaltene Produkt hat vor den übrigen Quecksilberverbb. die Vorzüge, dafs es leicht wasserl. ist, grofse antiseptische Kraft ohne Giftigkeit hat, Eiweifs nicht fällt und endlich Eisen nicht angreift. Die Zus. des neuen Doppelsalzes entspricht der

Formel $C_{12}H_{16}O_6S_2Hg \cdot 4C_4H_4O_6(NH_4)_2 + 8H_2O$. (Patentbl. **20.** 773. DRP. 104904. 24/1. 99.)

Albert Neumann, Berlin, *Verfahren zur Darst. von Nukleothyminsäure.* Die in der Patentschrift 103062 (vgl. C. **99.** II. 502) beschriebene S. *b*, welche dort aus Kalbsthymus erhalten wird, und die mit den Nukleïnsäuren nahe verwandt ist, wird in freiem Zustande mit warmem W. behandelt. Aus ihrer filtrierten und vollkommen erkalteten Lsg. wird durch salzsäurehaltigen A. die Nukleothymins. ausgefällt. Ganz ähnlich verhält sich die ebenfalls in der genannten Patentschrift beschriebene Säure *a*. Die neue S. erhält man auch aus Nukleïnss. anderer Herkunft, falls man die letzteren dem beschriebenen Verf. unterwirft. Die Nukleothymins. stellt in trockener Form ein weifsgelbliches, mehliges Pulver dar und ist in kaltem W. ziemlich leicht auflösbar. Sie soll zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden. (Patentbl. **20.** 777. DRP. 104908. 26/2. 98.)

Apparate. **The Baker & Adamson Chemical Co.**, Easton, Pennsylvanien, V. St. A., *Destillationsapparat für Säuren u. dgl.* Der Apparat besteht aus einem liegend angeordneten rohrförmigen Behälter (vorzugsweise aus Steingut), der an seiner Unterseite Siederohre (aus Glas) besitzt, die ihrerseits in einen Heizraum hinabhängen. Der Behälter ist behufs kontinuierlichen Durchflusses der Fl. mit Zu- und Ablauf an entgegengesetzten Enden versehen. Die Dämpfe entweichen durch einen Abzug nach der Vorlage. Indem die Fl. den Behälter mit geeigneter Geschwindigkeit durchströmt, durchwandert sie zu einem grofsen Teile die Siederöhren, während gleichzeitig infolge der lebhaften Zirkulation in den letzteren die unreiner gewordenen Anteile immer wieder in den Behälter und die gegen den Ablauf gerichtete Strömung zurückgetrieben werden und so schliefslich aus dem App. treten. Der App. ist dem nach Patentschrift 71399 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27.** R. 93) ähnlich. (Patentbl. **20.** 843. DRP. 104672. 4/5. 98.)

W. C. Heraeus, Hanau, *Platinapparat zur Aschebestimmung.* Der Platinapp. hat den Zweck, die Veraschung organischer Substanzen in einfacher Weise ohne gröfseren Zeit- und Substanzverlust zu ermöglichen. (Patentbl. **20.** 811. DRP. 105053. 16/9. 98.)

Trockenvorrichtungen. **Thomas Alva Edison**, Llewellyn Park, Essex, New-Jersey, V. St. A., *Trockenvorrichtung, besonders für pulverförmiges Erzklein, bei welcher das Trockengut in einem Trockenschacht herunterrieselt.* (Patentbl. **20.** 823. DRP. 103364. 13/4. 98.)

Henri Sturm, Paris, *Trockenvorrichtung mit sich drehender Herdsohle.* (Patentbl. **20.** 845. DRP. 103643. 30/12. 97.)

Heinrich Büker, Duisburg a. Rh., *Trockenvorrichtung mit ringofenartigem Betrieb, insbesondere für Ziegel und Thonwaren.* (Patentbl. **20.** 806. DRP. 104354. 10/9. 98.)

Filter. **Joseph Kern**, Stuttgart, *Filter.* (Patentbl. **20.** 808. DRP. 104566. 11/5. 98.)

Berthold Herzog, Berlin, *Einrichtung zur Herstellung von Filterelementen.* (Patentbl. **20.** 808. DRP. 104620. 9/12. 97.)

Wasserreinigung. **Edmund Wehrenfennig**, Wien, *Wasserreinigungsanlage.* Das zu reinigende W. fliefst aus dem ersten von zwei neben einander angeordneten Behältern durch eine Überströmleitung unter Druck durch ein Filter in einen zweiten Behälter, wobei die Geschwindigkeit des überströmenden W. konstant bleibt. In beiden Behältern sind Drehrohre angebracht, von denen das eine im ersten mit einem Schwimmer, das andere im zweiten Behälter mit einem Gewicht am Einflufs-, bezw.

Ausflufsende versehen ist. Die Drehrohre sind durch einen Rollen- oder Kettenzug so mit einander verbunden, dafs die Ausflufsöffnung des Drehrohres im zweiten Behälter immer um eine ganz bestimmte, durch den Rollenzug zu regelnde Druckhöhe tiefer liegt, als die Einflufsöffnung des im ersten Behälter befindlichen Drehrohres. (Patentbl. **20**. 824. DRP. 104547. 1/12. 98.)

Kälteerzeugung. **Ignaz Timar**, Berlin, *Kühlverfahren*. Das Verf. besteht darin, dafs man dem in die Gefäfse eingeschlossenen, zur Bindung der Wärme bestimmten Stoff, wie W. u. dgl., eine geeignete Menge Salze irgend einer Art oder eine Mischung mehrerer derselben beifügt, zu dem Zwecke, eine gröfsere Menge Wärme, als dies bei Verwendung von W. allein möglich ist, zu binden. (Patentbl. **20**. 811. DRP. 105023. 2/7. 98.)

Elektrochemie. **O. Lindner**, Brüssel, *Elektrische Sammlerbatterie*. Die negative Elektrode ist aus stehenden, abwechselnd glatten und gewellten Bleistreifen zusammengesetzt, wobei die Richtung der Wellen der aufeinanderfolgenden Streifen wechselt. Die positive Elektrode wird von übereinanderliegenden, dachförmig gebogenen, abwechselnd glatten und in aufsteigender Richtung gewellten Platten gebildet, welche am Scheitel mit Aussparungen versehen sind. Durch diese Zusammenstellung sollen das Aufsteigen der sich entwickelnden Gase und der Umlauf des Elektrolyten nach Möglichkeit gefördert werden. (Patentbl. **20**. 794. DRP. 104665. 29/5. 98.)

Hermann Jobben, Köln-Ehrenfeld, *Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorenkasten und anderen chemischen Einflüssen und der Feuersgefahr widerstehenden Behältern aus Mikanitplatten*. Die aneinanderstofsenden Ränder der im weichen Zustande zu einem Kasten in bekannter Weise zusammengebogenen Mikanitplatte sind abwechselnd zugeschärft und geschlitzt, so dafs die zugeschärften Ränder der einen Seitenwand zwischen die geschlitzten Ränder der benachbarten Wände eingreifen und nach dem Erstarren des Mikanits vollkommen dichte Kanten bilden. (Patentbl. **20**. 794. DRP. 104666. 10/6. 98.)

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von wirksamer Masse für elektrische Sammler*. An Stelle des im Hauptpatent geschützten sirupösen *Bleilaktats* wird gereinigtes, bessere wirksame Masse gebendes krystallisiertes Bleilaktat verwendet. (Patentbl. **20**. 813. DRP. 105055. 15/7. 98.; Zus.-Pat. zu 95903. 4/6. 96.; vgl. C. **98**. I. 966.)

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse für elektrische Sammler*. An Stelle des im Hauptpatent angegebenen *Bleilaktats*, $(C_3H_5O_3)_2Pb$, wird solches von der Zusammensetzung $C_3H_4O_3Pb$ benutzt. Dieses giebt mit Bleioxyden bei Ggw. von W. eine Paste, welche längere Zeit plastisch bleibt und ohne Störung verarbeitet werden kann. Sie erstarrt zu einem festen klingenden Körper. (Patentbl. **20**. 813. DRP. 105056. 15/7. 98.; II. Zus.-Pat. zu 95903. 4/6. 96.; vgl. vorstehend.)

Jonkheer Felix Louis Ortt, Haag, Holland, *Vorrichtung zur Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen*. Nach diesem Zusatzpatent werden die messerartigen Entlader an der Seite, an welcher die Entladung stattfindet, mit einem gezahnten Rande versehen. Eine Ausführungsform dieses Apparates besteht darin, dafs der gezahnte Rand der messerartigen Entlader, bezw. dieser selbst durch an geeigneten Trägern befestigte, dicht nebeneinander angeordnete Nadeln oder Stifte gebildet wird. Diese Messer mit einer fortlaufenden Zahn- oder Spitzenreihe gestatten ein in noch bedeutend höherem Mafse leichtes Ausfliefsen der Elektrizität ohne Funken und Lichtbogenerscheinung, als die in dem Patent 99684 beschriebenen Messer ohne gezahnten Rand. (Patentbl. **20**. 793. DRP. 104747. 2/9. 98.; Zus.-Pat. zu 99684. 2/10. 97. vgl. C. **99**. I. 511.)

Schlufs der Redaktion: den 20. Nov. 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 25. 20. Dezember.

Anorganische Chemie.

David Leonard Chapman und **F. Austin Lidbury**, *Nichtexistenz des sogenannten Phosphorsuboxyds.* GOLDSCHMIDT und REINITZER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 845) erhielten bei der Einw. von Phosphoroxychlorid auf Zink, Magnesium oder Aluminium bei 100° oder auf weifsen Phosphor bei 250° einen roten Körper, den sie als das Suboxyd, P_4O, ansprachen. Vf. zeigt, dafs derselbe nur unreiner roter Phosphor ist. (J. Chem. Soc. London **75**. 973—78. November. Manchester. The Owens College.) POSNER.

L. Staudenmaier, *Untersuchungen über den Graphit.* I. Über Graphitsäure. Bei der Darst. dieser S. nach dem Verf. des Vf.'s (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1481. **32**. 1394; C. **98**. II. 258. **99**. II. 10) empfiehlt sich die Verwendung des besonders leicht oxydierbaren Graphits von der Kleinitz im Grofsvenedigergebiete. Die Graphits. selbst ist nicht krystallisiert; die vermeintlichen Blättchen, in Form welcher auch die grünen Zwischenprodd. bei ihrer B. erscheinen, sind nach WEINSCHENK (Z. Krystall. **28**. 256; C. **97**. II. 374) nichts anderes, als optisch einheitliche Pseudomorphosen nach den Spaltungsblättchen des Graphits. — Gegen Alkalien ist die S. sehr empfindlich; die bei deren Einw. entstehenden, braunen oder schwarzen, schlammartigen MM. liefern beim Übersättigen mit SS. die Graphits. nicht zurück. Die in der Litteratur vorhandenen Analysen und Formeln dieser „Salze“ sind daher wertlos. — Erhitzt man Graphits., so erfolgt plötzlich ein explosionsartiges Aufzischen unter Erglühen; es entweichen CO, CO_2, sowie H_2O, u. zurückbleibt ein schwarzes, amorphes Prod., *Pyrographitsäure (Pyrographitoxyd)*, welches von BRODIE u. BERTHELOT bereits untersucht worden ist. — Durch Erhitzen von Graphits. mit rauchender HJ auf 280° erhielt BERTHELOT die braune, amorphe, unl. *Hydrographitsäure.* Der Vf. gewann bei der Anwendung von $SnCl_2$ ein vollkommen graphitähnliches, unl. und unschmelzbares Prod., welches von Chlors. zu Graphits. zurückoxydiert, von freier Übermangans. dagegen zu CO_2 verbrannt wurde.

II. Über Pyro- und Pseudographitsäuren. Bei Verss. zur Darst. von Abbauprodd. der Graphits. zeigte es sich, dafs dieselbe, selbst in feinster Verteilung, von $HMnO_4$ nicht angegriffen wird, erwärmt man jedoch mit 5 Tln. einer Mischung aus $2^1/_2$ Tln. konz. Schwefels. + 1 Tl. W. langsam auf 180°, so findet von 160° ab reichliche, später langsam wieder aufhörende Entw. von CO_2 statt, u. hinterbleibt ein ganz wie Ceylongraphit aussehender Körper, der gänzlich unl., schwer verbrennlich, jedoch durch Oxydationsmittel ziemlich leicht angreifbar ist. Der Vf. bezeichnet diese Substanz als *Pyrographitsäure,* weil sie im wesentlichen nur durch die Wirkung der Wärme aus der Graphits. hervorgegangen ist. — Kocht man Pyrographits. 4 bis 8 Stdn. mit Salpeters. der D. 1,4, so nimmt letztere eine rote Farbe an, während ein Teil der Pyrographits. scheinbar unverändert geblieben, jedoch nunmehr in NH_3 oder KOH mit schwarzer Farbe ll. geworden ist. Aus diesen Lsgg. fällen SS., aber auch Salze, schwarze Flocken. Durch weitere Behandlung mit Salpeters. gehen auch diese in Lsg.; beim Eindampfen hinterbleibt dann ein braunrotes Gemenge verschiedener Körper, welche alle in W. ll. sind und auch teilweise von A. oder Ä. gelöst

werden. Neben einem farblosen krystallisierbaren Prod., welches sich in der alkoh. Lsg. fand u. wohl *Mellitsäure*, $C_6(COOH)_6$, ist, giebt die Pyrographits. beim Kochen mit Salpeters. also eine Reihe heller gefärbter Abkömmlinge. Läfst man Chlors. auf die schwarzen Blättchen der Pyrographits. einwirken, so werden dieselben nach einiger Zeit mit grüner Farbe durchsichtig; im Sonnenlicht geht diese Färbung allmählich in eine gelblichgrüne, teilweise auch reingelbe über, u. schliefslich resultiert eine gelbe Fl. Der Vf. schlägt für diese grünen oder gelben Körper den Namen *Pseudographitsäuren* vor. Dieselben sind ziemlich veränderlich und auch lichtempfindlich; beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entwickeln sie CO_2 und geben Pyrographitsäuren; $HMnO_4$ färbt sie zunächst gelb und zerstört sie dann ganz; ähnlich verhält sich konzentrierte Chlorsäure; $SnCl_2$ liefert ein schwarzes Reduktionsprod.

Theoretisches. Die bisherigen Resultate der Graphitsäureuntersuchung haben, aufser der Feststellung, dafs diese S. noch in nahen Beziehungen zum Graphit steht, eigentlich mit Sicherheit nur das eine erkennen lassen, dafs mit dieser S. voraussichtlich ebensowenig Erfolge zu erzielen sein dürften, wie mit den Huminsubstanzen. Die Graphits. ist — entgegen den älteren Litteraturangaben — nicht krystallisiert, und man darf weder ihr, noch ihren „Salzen" oder nächsten Abkömmlingen eine bestimmte Formel zusprechen, da sie offenbar nicht ein scharf definierbares, chemisches Individuum ist. Die Säure ist ferner in allen Solvenzien unl.; die älteren Angaben, dafs sie in W., A. und Ä. etc. mit gelber Farbe l. sei, beziehen sich nur auf Zersetzungsprodd. derselben. Wegen der B. von Melliths. aus der S. selbst u. allen ihren Abbauprodd. darf man wohl annehmen, dafs die Graphitsäure Carboxylgruppen enthält; ihre sonstigen Eigenschaften: Reduzierbarkeit (auch durch SO_2), gelbe Farbe, Lichtempfindlichkeit und überhaupt leichte Veränderlichkeit lassen ferner darauf schliefsen, dafs sie — wie auch ihre gelben Abkömmlinge — zu den Chinonen gehört. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2824—34. 13/11. [2/10.] Chem. Lab. des königl. Lyceums. Freising bei München.) STELZNER.

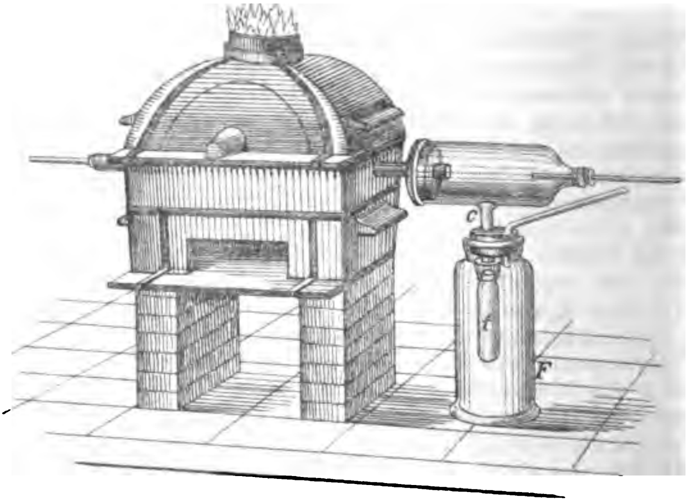


Fig. 48.

Henri Gautier, *Über das Atomgewicht des Bors.* Zur Bestimmung des Atomgewichts des Bors wurden Borsulfid und Borkohlenstoff angewandt. Das *Borsulfid*

wurde durch Einw. von trockenem H_2S auf trockenes, amorphes Bor (nach dem Verf. von MOISSAN gewonnen) in der von MOISSAN angegebenen Weise dargestellt. Zur Vermeidung der B. von Borpentasulfid wurde nicht reines H_2S, sondern ein Gemisch desselben mit H angewandt. Durch die Ggw. des letzteren wird die Dissociation des H_2S verzögert. Wendet man aufserdem einen grofsen Überschufs Bor an, so wird die B. von Borpentasulfid vermieden. Wasserdampf mufs bei der B. des Sulfids, sowie bei allen Operationen vor dem Wiegen des Sulfids ausgeschlossen werden. Die Gase wurden sorgfältigst getrocknet. Zur Darst. und zum Auffangen des Sulfids wurde der App. Fig. 48 verwendet. Das Sulfid wurde gleich in der Röhre *t* aufgefangen, in welcher es gewogen werden sollte. Diese Röhre *t* wurde in der Flasche *F* unterhalb der Öffnung, durch welche das Sulfid kam, aufgefangen. Die Flasche *F* war mit einer Trockenröhre verbunden, um die Feuchtigkeit der Luft abzuhalten.

Das in der vorher tarierten Röhre *t* gewogene Borsulfid wurde mit verd. NaOH zers., dann mit Bromw. oxydiert, mit $BaCl_2$ gefällt und das $BaSO_4$ gewogen. Aus den bei diesen Verss. erhaltenen Resultaten berechnet Vf. das Atomgewicht des Bors zu 11,041 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0{,}017$.

Der *Borkohlenstoff*, B_6C, wurde nach den Angaben von MOISSAN im elektrischen Ofen dargestellt, die gereinigten schwarzen, glänzenden Krystalle mit Cl behandelt, der zurückbleibende Kohlenstoff zuerst gewogen, dann in CO_2 verwandelt u. wieder gewogen. Die gröfste Schwierigkeit bei diesen Verss. bestand darin, die Berührung des auf Rotglut erhitzten Borkohlenstoffs mit Wasserdampf und Sauerstoff zu vermeiden. Es gelang dieses durch Anwendung von trockenem, flüssigen Chlor. Aus den bei diesen Bestimmungen erhaltenen Werten berechnet Vf. das Atomgewicht des Bors zu 10,997. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 595—98. [16/10.*].) HESSE.

Richard Jos. Meyer u. Hans Best, *Über Mangantrichlorid und Mangantetrachlorid.* Vff. haben zunächst die zuerst von NICKLÈS beschriebene äth.-salzs. Lsg. des Manganoxyds, resp. Mangansuperoxyds noch einmal untersucht, indem sie unter möglichster Vermeidung einer Reduktion organische Basen oder deren Chlorhydrate auf die Lsg. einwirken liefsen. Sie konnten auf diese Weise bei vorsichtigem Arbeiten fast das gesamte, in der äth. Lsg. enthaltene Mn als Trichlorid von der allgemeinen Formel $MnCl_3 \cdot 2RHCl$ ausfällen. Die grüne Lsg. enthält demnach kein freies Tetrachlorid; es scheint vielmehr, dafs $MnCl_4$ als solches nicht existenzfähig ist. Ferner haben Vff. versucht, durch gemäfsigte Reduktion von Permanganaten zu Verbb. des Mangantetrachlorids zu gelangen. Zu diesem Zweck liefsen sie Eg. auf fein gepulvertes $KMnO_4$ einwirken, wobei unter stürmischer Rk. eine tiefbraune Lsg. entstand aus der sich ein gut krystallisierendes, konstant zus. Acetat $3MnO_2 \cdot Mn_2(C_2H_3O_2)_6 + 2C_2H_4O_2$ isolieren liefs. Ein Tetraacetat scheint das Mangansuperoxyd nicht bilden zu können. Leitet man in die braune essigs. Lsg. HCl ein, so erhält man, je nach der Arbeitsweise, verschiedene Resultate. Wird vorher noch 1 Mol. K-Acetat zur Lsg. des Permanganats zugefügt, so entsteht, wenn man HCl nur kurze Zeit einleitet, ein Zwischenprod. von der Zus. $MnCl_4 \cdot MnCl_3 \cdot 5KCl$, wenn man das Einleiten bis zur Sättigung fortsetzt, das bereits von NEUMANN beschriebene Doppelsalz $MnCl_3 \cdot 2KCl$. Unterläfst man jedoch den Zusatz des K-Acetats, sodafs freies, nicht an KCl gebundenes Manganchlorid in Lsg. bleiben mufs und leitet HCl ein, so scheidet sich unter Chlorentw. ein Mangantetrachloriddoppelsalz von der n. Zus. $MnCl_4 \cdot 2KCl$ ab. Es ist hier also nachgewiesen, dafs das Mangantetrachlorid, wenn auch nicht in freier Form, so doch in Lsg. und in Form des Kaliumdoppelsalzes existenzfähig ist. — Die „Eisessigmethode" läfst sich auch für die Darst. des Doppelsulfats $Mn_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$ mit Erfolg anwenden.

Experimenteller Teil: Zur Darst. der *grünen Manganchloridlösung* wird käufliches Manganoxyd — diesbezügliche Verss. hatten ergeben, dafs es gleichgültig ist, von welchem Oxyd des Mn man ausgeht — mit absolut-alkoh. Salzs. übergossen, durch Schütteln in Lsg. gebracht und die dunkelgrüne Lsg. schnell an der Pumpe filtriert. Eine sehr konz. Lsg. wird erhalten, wenn man 5 g pulverisiertes $KMnO_4$ mit 5 ccm absolut. A. übergiefst, darauf das gleiche Volum an alkoh. Salzs. hinzufügt und das sich abscheidende KCl abfiltriert. Mit HCl gesättigter Ä. löst nur geringe Mengen Oxyd. Die grüne Lsg. zers. sich mit der geringsten Menge W. unter Abscheidung von Manganoxyhydrat und ist auch im übrigen wenig beständig. — *Mangantrichloridpyridinchlorhydrat* $MnCl_3 \cdot 2C_5H_5NHCl$, erhalten auf Zusatz von in A. gel. Pyridinchlorhydrat zu der aus $KMnO_4$ dargestellten grünen Lsg., glänzende, gut ausgebildete, schwarzgrüne Nadeln, die an trockner Luft längere Zeit unverändert bleiben, dagegen sich an feuchter Luft rasch unter Entfärbung zu Oxydulsalz reduzieren und nicht ohne Zers. umkrystallisiert werden können. — *Mangantrichloridchinolinchlorhydrat* $MnCl_3 \cdot 2C_9H_7HCl$, dargestellt durch Reduzieren von Calciumpermanganat mittels Eg. nach der weiter unten beschriebenen Methode, Einleiten von HCl in die braune Lsg. und Zufügen von in Eg. gel. Chinolinchlorhydrat. Gleicht dem Pyridinsalz, ist aber noch unbeständiger wie dieses. — Frisch gefälltes Mangansuperoxydhydrat löst sich in äth. und alkol. HBr mit gelbbrauner Farbe; die Lsg. enthält jedoch kein Mangantetrabromid, wie Nicklès behauptet, sondern scheidet auf Zusatz von in A. gel. Pyridinbromhydrat sofort *Mangandibromidpyridinbromhydrat* $MnBr_2 \cdot 2C_5H_5NHBr$ in Form weifser, zerfliefslicher, beim Umkrystallisieren sich zers. Nadeln ab. — Auf Zusatz von Pyridin zu einer wss. Lsg. von Manganbromür krystallisiert *Mangandibromiddipyridin* $MnBr_2 \cdot 2C_5H_5N$ in weifsen Krystallen aus.

Einw. von Eg. auf $KMNO_4$: 5 g gepulvertes $KMnO_4$ werden mit 150 ccm Eg. übergossen und die Masse bis zum Eintritt der Reaktion über freier Flamme erhitzt. Nach Ablauf der Reaktion wird noch einige Minuten zum Sieden erhitzt, darauf erkalten gelassen und durch Asbest filtrit. Beim schnellen Abkühlen der braunen Lösung scheidet sich *Mangandioxydmanganiacetat* $3MnO_2 \cdot Mn_2(C_2H_3O_2)_6 + 2C_2H_4O_2$(?) in olivgrünen bis schwarzen, wohlausgebildeten Krystallen ab, die an trockener Luft sehr lange unverändert bleiben, mit Wasser sich jedoch sofort zers. Bei der Einw. von gasförmigem HCl auf die braune Acetatlsg. entsteht, wie bereits oben erwähnt, entweder das von Neumann beschriebene *Mangantrichloridchlorkalium* $MnCl_3 \cdot 2KCl$ oder das *Mangantetrachloridtrichloridchlorkalium* $MnCl_4 \cdot MnCl_3 \cdot 5KCl$, ein äufserlich dem vorigen Doppelsalz sehr ähnlicher, dunkelbrauner, krystallinischer Nd. oder endlich das *Mangantetrachloridchlorkalium* $MnCl_4 \cdot 2KCl$, ein fast schwarzer, krystallinischer Nd. — Die Reduktion des Ammoniumpermanganats mit Eg. verläuft analog, doch liefert die Einw. von gasförmiger HCl Prodd., deren Einheitlichkeit zweifelhaft ist. — Das durch doppelte Umsetzung von Silberpermanganat und Cäsiumchlorid in langen, glänzenden, den $KMnO_4$ ähnlichen Nadeln erhaltene *Cäsiumpermanganat* liefert bei der Reduktion mit Eg. und darauf folgender Einw. von HCl einen braunen, krystallinischen, sehr zers. Nd. von der Zus. $MnCl_3 \cdot 2CsCl$, das *Mangantrichloridchlorcäsium*. — Das aus den berechneten Mengen Thallosulfat und Bariumpermanganat dargestellte *Thalliumpermanganat* $TlMnO_4$, grofse, fast schwarze Prismen, lieferte bei der gleichen Behandlung nur Thalliumchlorür. — Auf portionsweisen Zusatz kleiner Mengen konz. H_2SO_4 zu der braunen Eisessiglsg. des $KMnO_4$ bis zum Verschwinden des anfangs entstandenen Nd. scheidet sich, wenn die Fl. darauf kurze Zeit gekocht wird, das bereits von Franke beschriebene *Manganisulfatkaliumsulfat* $Mn_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$ als brauner, krystallinischer Nd. ab. Der Vers., ein analoges Ammoniumdoppelsalz darzustellen, mifslang.

Anhang: Es wurde versucht, die beim Mn angewendeten Methoden auf die höheren Oxyde des Fe, Co, Ni u. Pb zu übertragen. Positive Resultate erhielt man in dieser Richtung nur beim Pb. Zur Darst. der Doppelsalze mit organischen Basen löst man frisch dargestelltes Bleidioxyd in konz., alkoh. HCl, giefst von etwa ausgeschiedenem Bleidichlorid ab und versetzt die Bleitetrachlorid gel. enthaltende Fl. mit den organischen Basen. Dargestellt wurden auf diese Weise das Pyridin-, Di- und Triäthylamin-, Tetramethylammonium- und Monomethylanilindoppelsalz von der allgemeinen Formel $PbCl_4 \cdot 2RHCl$. Durch alkoh. HBr wird Bleisuperoxyd zu Bleidibromid reduziert. (Z. anorg. Ch. **22**. 169—91. 4/11. Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) DÜSTERBEHN.

Richard Jos. Meyer u. **Hans Best**, *Notizen über Chromylchlorid, Chlorchromsäure und Amidochromsäure.* Vff. haben im Anschlufs an ihre Arbeit über das Mangantrichlorid und Mangantetrachlorid (vgl. vorst. Ref.) auch die Einw. von alkoh. HCl und Eisessig-Salzs. auf die Chroms. studiert. Die Einw. von alkoh. HCl auf Chroms. führt, wie vorauszusehen war, auch bei sorgfältigstem Ausschlufs von W. und bei niedriger Temperatur direkt zur B. von Chromtrichlorid, ohne dafs sich Zwischenprodd. fassen lassen. Beim Einleiten von trockner HCl in eine abgekühlte Lsg. von Chroms. in Eg. entsteht *Chromylchlorid.* Fügt man jedoch zu einer Lsg. von Chroms. in Eg. ebenfalls in Eg. gel. Pyridin hinzu und leitet dann unter Kühlung HCl ein, so scheidet sich unter ziemlich lebhafter Clorentw. das Pyridinsalz des *Hexachlortrichromylchlorids* $Cr_3O_6Cl_8 \cdot 3Pyr \cdot HCl$ in Form prächtig schillernder, braungoldenr Blättchen ab. Vff. nehmen an, dafs sich zunächst aus dem Chromylchlorid unter gleichzeitiger partieller Oxydation der organischen Base Trichromylchlorid bildet, welches dann durch das freiwerdende Cl weiter zu Hexachlortrichromylchlorid $Cl \cdot CrCl_2 \cdot O \cdot CrOCl_2 \cdot O \cdot CrCl_2 \cdot Cl$ chloriert wird. Die gleiche Verbindung erhält man, wenn man direkt reines Chromylchlorid in Eg. löst und auf die Lsg. Pyridinchlorhydrat mit oder ohne gleichzeitiges Einleiten von HCl einwirken läfst. Es geht daraus hervor, dafs die Reduktionswirkung nur durch die organische Base, nicht durch die HCl hervorgebracht wird.

Bei der Einw. von Pyridin und Chinolin, bezw. deren Chlorhydrate auf eine Lsg. von Kaliumchlorochromat in Eg. oder verd. HCl entstehen *Pyridin-* u. *Chinolinchlorochromat*, die sich in schönen, gelbroten, beständigen Krystallen von der Zus. $Cl \cdot CrO_2 \cdot OHC_5H_5N$, bezw. $Cl \cdot CrO_2 \cdot OHC_9H_7N$ abscheiden. Das *Kaliumchlorochromat* ist übrigens, wenn man das aus Salzs. erhaltene Prod. aus Eg. umkrystallisiert und im Vakuum über H_2SO_4 u. KOH trocknet, unbegrenzt haltbar. — Die Verss., durch Einw. von gasförmigen NH_3 auf eine Lsg. von Kaliumchlorochromat in Aceton zu den Amidochromaten zu gelangen, waren erfolglos. (Z. anorg. Chem. **22**. 192—99. 4/11. Berlin. N.-Wissenschaftl.-chem.-Lab.) DÜSTERBEHN.

Theodore William Richards u. **Gregory Paul Baxter**, *Revision des Atomgewichtes von Kobalt. III. Mitteilung. Die Analyse von Kobaltchlorür und Kobaltoxydul.* Vff. haben zur Sicherung des bei der Analyse des Kobaltbromürs erhaltenen Atomgewichtswertes (Z. anorg. Ch. **16**. 362; **21**. 251; C. **98**. I. 552; **99**. II. 606) zwei weitere Bestimmungen des Atomgewichtes von Kobalt, und zwar durch Reduktion von Kobaltchlorür und Kobaltooxyd ausgeführt. Die Resultate sind weniger befriedigend, als die früheren. Es stellte sich im Verlauf der Bestimmungen heraus, dafs die Darst. des Kobaltchlorürs sowohl, wie des Kobaltoxyds in nur einigermafsen reinem Zustande unmöglich zu sein scheint. Die Reduktion des Kobaltchlorürs führte zu den Werten 59,055 und 59,036, im Mittel 59,045, die des Kobaltooxyds zu den Werten 58,962, 58,974 und 58,927, im Mittel 58,954. Vff. sind trotzdem der Ansicht, dafs kein ernsthafter Grund existiert, der gegen das durch die Analyse des

Kobaltbromürs ermittelte Atomgewicht 58,995 (O = 16) spricht. (Amer. Acad. Proc. **35**. Nr. 3; Z. anorg. Ch. **22**. 221—34. 4/11. [23/6.] Cambridge. Chem. Lab. d. Harvard College.) DÜSTERBEHN.

F. A. Gooch und **De Forest Baldwin**, *Die Einwirkung von Acetylen auf die Oxyde des Kupfers.* ERDMANN und KÖTHNER haben vor einiger Zeit (Z. anorg. Ch. **18**. 48—58; C. **98**. II. 1006) eine neue Kupferverb. des Acetylens beschrieben, die beim Überleiten von Acetylen über auf 230° erhitztes Kupferoxydul entsteht, u. für die sie unter Vorbehalt die Formel $C_{44}H_{64}Cu_2$ aufstellen. Bei der Nachprüfung der von den beiden Autoren angegebenen Analysenzahlen fanden Vff., dafs die erwähnte Formel unrichtig sei, indem sich beim Addieren der Analysenzahlen ein Fehlbetrag von ca. 1,5, bezw. 4°/₀ ergiebt, welcher den thatsächlichen Gehalt der Substanz an O ausdrücken könnte. Vff. haben gleichfalls Verss. über die Einw. des Acetylens auf die Oxyde des Cu und anderer Elemente angestellt. Sie fanden, dafs die ERDMANN und KÖTHNER'sche Acetylenkupferverb. sich am besten bei 225° bildet. Der Cu-Gehalt des Prod. war bei den einzelnen Verss. verschieden, er schwankte zwischen 1,54 und 24,21°/₀. Die Vff. schliefsen aus ihren Verss., dafs ein Beweis dafür nicht vorhanden ist, dafs die bei der Einw. von Acetylen auf die Oxyde des Cu unter den angegebenen Versuchsbedingungen entstehenden Prodd. etwas anderes sind, als ein Gemisch eines oder mehrerer KW-stoffe ($C_{12}H_{10}$ bis $C_{18}H_{10}$) mit metallischem Cu oder mit Kupferoxyden, welches in seinen dunkleren Teilen wahrscheinlich noch freien Kohlenstoff enthält. (Z. anorg. Ch. **22**. 235—40. 4/11. New-Haven. The Kent Chem. Lab. of Yale Univ.) DÜSTERBEHN.

William App Jones, *Ein Beitrag zu unserer Kenntnis des Dicarbonylkupferchlorürs.* Durch trockenes Kupferchlorür wird Kohlenoxyd nicht absorbiert. In Ggw. von W. oder von Salzs. erfolgt die Absorption unter B. einer krystallisierten Verb., deren Zus. nach verschiedenen Methoden bestimmt wurde. Die wahrscheinlichste Formel ist $Cu_2Cl_2 \cdot 2CO \cdot 4H_2O$; der Vf. bezeichnet die Verb. als *Dicarbonylkupferchlorür*. Die Verb. giebt bei gewöhnlicher Temperatur im trockenen Zustande oder in Ggw. von W. das Kohlenoxyd nur sehr langsam ab, solange der Druck höher ist als 130 mm; bei 130 mm erfolgt die Abspaltung des Kohlenoxyds sehr schnell. In Ggw. von Salzs. verteilt sich die Abspaltung über ein gröfseres Druckintervall u. ist schon bei 310 mm sehr beträchtlich. Löst man das Kupferchlorür in Pyridin, so ist das Verhältnis des absorbierten Kohlenoxyds zum Kupferchlorür je nach dessen Konzentration sehr schwankend; es entspricht etwa der Formel $2Cu_2Cl_2 \cdot 3CO$. Beim Erhitzen der Lsg. der Verb. in Pyridin wurde nicht das gesamte Kohlenoxyd abgespalten. Es schied sich eine gewisse Menge metallischen Kupfers ab, das wahrscheinlich nach den Gleichungen entstanden ist:

$$Cu_2Cl_2 + CO = 2Cu + COCl_2,$$
$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl.$$

Es zeigte sich im Verhalten des Dicarbonylkupferchlorürs bei Erhitzung in Ggw. von Sauerstoff und von Chlor keine sehr merklich gesteigerte Aktivität des aus der Verb. im status nascens abgespaltenen Kohlenoxyds. (Amer. Chem. J. **22**. 287—311. JOHNS HOPKINS Univ. Lab. von Remsen.) BODLÄNDER.

Hodgkinson, Waring u. Desborough, *Einige Versuche, womöglich bestimmte Legierungen von Platin und Palladium mit Kadmium, Zink und Magnesium zu erhalten.* Platinblech wurde in einem Porzellanschiffchen erhitzt, neben dem sich ein gleichfalls erhitztes Schiffchen mit Kadmium befand. Die Erhitzung erfolgte im Wasserstoffstrome oder im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz des Platins. Es wurde

eine Legierung erhalten, deren Zus. fast genau der Formel $PtCd_2$ entspricht. Die *Verbindung* $PtCd_2$ ist weifs, krystallinisch u. sehr spröde, D^{15}. 13,53 (berechnet 13,59). Bei Rotglut verliert die Verb. im Vakuum fast gar kein Kadmium. In Salpeters. wird aufser dem Kadmium etwas Platin gelöst. Schwieriger war es, eine bestimmte Verb. von Platin mit Zink zu erhalten. Es mufsten zur Erreichung konstanten Gewichtes zu hohe Temperaturen angewandt werden. Es scheint, dafs eine *Verbindung* PtZn mit sehr kleinem Zinkdruck besteht. Die Verb. ist krystallinisch und sehr spröde u. verhält sich gegen SS. wie die Platinkadmiumlegierung. Sehr schwer ist es wegen der Einw. des Dampfes auf Glas und Porzellan, eine *Verbindung Platinmagnesium* darzustellen. Das schliefslich erhaltene, äufserst mürbe, krystallinische Prod. hat angenähert die der Formel $PtMg_2$ entsprechende Zus. — Palladium und Nickel scheinen keine Verbb. mit Kadmium, Zink oder Magnesium zu geben. (British Assoc. Section B. Dover Meeting; Chem. News **80**. 185. 20/10.) Bodl.

Organische Chemie.

A. Béhal, *Über die gemischten Anhydride acyklischer und cyklischer Säuren.* Stellt man nach den von Gerhardt und von Autenrieth angegebenen Verff. das gemischte *Essigsäureisovaleriansäureanhydrid* dar, so beobachtet man, dafs die bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Prodd. keine konstante Zus. zeigen. Setzt man die Reinigung durch Auswaschen fort, so vermindert sich die Menge des erhaltenen Reaktionsprod., der Gehalt an C wächst und schliefslich erhält man nur Isovaleriansäureanhydrid. Zur Erklärung dieser Thatsache giebt es drei Möglichkeiten. 1. Entweder ist das Reaktionsprod. ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Isovaleriansäureanhydrid; durch Einw. von Alkalien wird ersteres schneller zers. als letzteres, oder 2. das gemischte Anhydrid wird bei Einw. von Alkalien gespalten, oder 3. das Reaktionsprod. ist ein Gemenge des gemischten Anhydrids mit Isovaleriansäureanhydrid, bei welchem durch Einw. von Alkalien ersteres schneller zers. wird, als letzteres.

Um diese Frage zu entscheiden, hat Vf. das gemischte *Essigsäurebenzoësäureanhydrid* dargestellt. Zunächst wurde eine vergleichende Unters. über die Einw. von Sodalsg. auf dieses Anhydrid und auf ein Gemenge von 1 Mol. Essigsäureanhydrid mit 1 Mol. Benzoësäureanhydrid angestellt. Während das Gemenge sehr leicht zers. wird, bleibt das gemischte Anhydrid längere Zeit beständig. Beim Abkühlen mit CH_3Cl erstarrt das Essigsäurebenzoësäureanhydrid und schm. dann gegen $+10^0$. Es enthält aber immer Benzoësäureanhydrid. Erhitzt man gleiche Moleküle Benzoësäureanhydrid und Essigsäureanhydrid 3 Stdn. zum Sd., so verbinden sich ca. $30^0/_0$ des Gemenges miteinander. Erhitzt man aber weiter, so tritt wieder Spaltung ein und der Gehalt des Reaktionsproduktes an dem gemischten Anhydrid wird kleiner. Läfst man auf das gemischte Anhydrid NH_3 einwirken, so erhält man im Gegensatz zu den Angaben von Autenrieth (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3189) Acetamid und nur sehr wenig Benzamid, welches aus dem in dem gemischten Anhydrid enthaltenen Benzoësäureanhydrid entsteht. Das Essigsäureisovaleriansäureanhydrid giebt bei Einw. von NH_3 Acetamid, Isovalerians. und wenig Isovaleriansäureamid. — Bei Einw. von Alkoholen auf das gemischte Anhydrid entsteht der Ester der kohlenstoffärmeren S. — Ebenso giebt HCl das Chlorid der kohlenstoffärmeren Säure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 681—84. [30/10.*].) Hesse.

O. Wallach, *Über Phenyl- und Tolylisobuttersäure.* Die *Phenylisobuttersäure*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, läfst sich durch Einw. von $AlBr_3$ auf α-Bromisobutters. und Bzl. darstellen, F. 77—78°, Kp_{10}. 150—155°. — Ag-Salz, unl. in W. — Ca-Salz,

krystallisiert mit 2 Mol. H_2O. — *Phenylisobuttersäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2CH_3$, Kp. 225°. — *Phenylisobuttersäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2C_2H_5$, Kp. 235—236°. — *Phenylisobuttersäurepropylester*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2C_3H_7$, Kp. 250°. — *Phenylisobuttersäureisobutylester*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2C_4H_9$, Kp. 260—261°. — *Phenylisobuttersäurechlorid*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$, Kp_{18}. 109°. — *Phenylisobuttersäureamid*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2CONH_2$, F. 160—161°, Kp_{80}. 200—205°, swl. in Ä., fast unl. in W. — *Phenylisobuttersäurenitril*, $C_6H_5 \cdot (CH_3)_2 \cdot CN$, aus dem Amid durch Einw. von PCl_5 gewonnen, Kp. 232°, D_{21}. 0,966, n_D = 1,50665. — Läßt man P_2O_5 auf das Amid einwirken, so entsteht ein KW-stoff, wahrscheinlich *Tetramethyldiphenyläthan*, $(C_6H_5)(CH_3)_2C—C(CH_3)_2(C_6H_5)$, F. 55—56°, Kp_{15}. 138—140°. — Bei der Reduktion des Nitrils wird *Phenyldimethyläthylamin*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, farbloses Öl erhalten, dessen Chlorhydrat sll. in W. ist. Wird das Chlorhydrat mit Kaliumcyanat erwärmt, so entsteht das *Carbamid*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, durchsichtige Tafeln, F. 140—141°.

Die in analoger Weise dargestellte *Tolylisobuttersäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$, hat F. 72° und Kp_{12}. 172—180°. — *Tolylisobuttersäureamid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CONH_2$, F. 123—124°, Kp_{84}. 240—247°. — *Tolylisobuttersäurenitril*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$, Kp. 247—248°, D^{20}. 0,955, — n_D = 1,5057, giebt bei Einw. von P_2O_5 *p-Isobutyltoluol*. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1899**. Heft 2. [13/5.*]; Sep. v. Vf. Seite 4—7. Göttingen. Univ.-Lab.) HESSE.

O. Wallach, *Umwandlung pentacyklischer Verbindungen in stickstoffhaltige hexacyklische Verbindungen* (gemeinsam mit **W. Rath**). (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1899** (Heft 2). [13/5.*]. Sep. v. Vf. Seite 7—9. Göttingen. Univ.-Lab. — C. **99**. II. 947.) HESSE.

Alex. Mac Kenzie, *Beitrag zur Chemie der Mandelsäuren*. Vf. versucht, die inaktive Mandels. durch Alkaloide zu spalten. Durch Cinchonidin gelingt die Trennung nicht, dagegen wurde mit Chinidin reine l-S. erhalten. Mit Cinchonin gelingt die Zerlegung in die beiden Komponenten leicht nach LEWKOWITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1569) durch Einsäen eines Krystalles von d-mandelsaurem Cinchonin in die h. Lsg. von 200 g inaktiver S. und der berechneten Menge Base in 13 l W. Aus den reinen aktiven SS. wurden folgende Salze hergestellt. (L. ist die Löslichkeit in 100 Tln. W. bei 18—20°.)

d-Salz.	l-Salz.
Cinchonin. Rosettenförmig gruppierte Prismen. F. 79—80°. L. 1,29.	Von gleichem Aussehen. F. 165° unter Zers. L. 2,47.
Cinchonidin. Rosetten von Nadeln. F. 185 bis 186° u. Zers. L. 0,89.	Lange, prismatische Nadeln. F. 189 bis 190° unter Zers. L. 1,22.
Brucin. Rosetten von Prismen. F. 135 bis 136°. L. 9,43.	Seidige Nadeln. F. 97—98°. L. 10,48.
Strychnin. Federartige Krystalle. F. 115 bis 116°. L. 2,41.	Würfel. F. 184—185°. L. 5,40.
Chinin. Nadeln. Zersetzt sich bei 180°. L. 1,8.	Nadeln. Zersetzt sich bei 202°. L. 0,46.
Chinidin. Lange Nadeln. F. 110°. L. 1,15.	Rhombische Prismen. F. 100—101°. L. 0,49.

Die Reindarstellung der l-Säure gelingt auch leicht durch Krystallisieren des Morphinsalzes aus A.

Vf. versuchte ferner die Trennung der beiden aktiven Formen durch Krystallisation enantiomorpher Formen, jedoch ohne Erfolg. Aus den reinen SS. wurden folgende Salze dargestellt:

Inaktiv.	Aktiv.
Calcium. Platten. Wasserfrei. L. 1,7 (24°).	Längliche Platten. Wasserfrei. L. 2,1.
Strontium. Wasserfrei. L. 4,3 (15°).	Wasserfreie Platten. L. 8,8.
Barium. Platten oder Prismen (+ $^1/_2 H_2O$) L. 8,3 (19°).	Rhombische Prismen (+ $^1/_2 H_2O$). L. 6,9.
Magnesium. Wasserfreie Nadeln. L. 1,8 (16°).	Wasserfrei. L. 4,5.
Zink. Hexagonale Platten. L. 0,29 (19°).	Nadeln. L. 0,26.
Kadmium. Wasserfrei. L. 0,1 (16°).	Wasserfrei. L. 0,2.

(J. Chem. Soc. London **75**. 964—72. November. University of St. Adrews. College of St. Salvator u. St. Leonard.) POSNER.

H. L. Wheeler u. **William Valentine**, *Untersuchungen über Substitution; die Einwirkung von Brom auf m-Chlor-, m-Brom- u. m-Jodanilin. II. Mitteilung.* (Vgl. Amer. Chem. J. **17**. 697; C. **96**. I. 36.) Ein Halogen in der m-Stellung wirkt auf die Substituierung des Anilins anders ein, als die Nitrogruppe. So entsteht bei der Einw. von Brom auf m-Bromanilin als Hauptprod. 3,4-Dibromanilin, in geringerer Menge ein Gemisch von 3,4,6- mit 2,3,4-Tribromanilin und in kleinster Menge 2,3,4,6-Tetrabromanilin. Bei der Einw. von Brom auf m-Chloranilin entsteht als Hauptprodukt *3-Chlor-4-bromanilin*, C_6H_5NClBr, F. 67—68°, farblose Tafeln. — Die Verb. giebt mit Äthylnitrit o-Chlorbrombenzol u. entsteht auch fast quantitativ bei Bromierung von Acetyl-m-chloranilin. Analysiert wurden das Hydrochlorid, farblose Nadeln, das Sulfat, Tafeln, das Pikrat, gelbe Nadeln, F. 141°. Das aus 3-Chlor-4-bromanilin durch Behandlung mit Äthylnitrit erhaltene *1,2-Chlorbrombenzol* hat Kp_{772}. 201—204°. Es giebt bei der Nitrierung *1-Nitro-4-chlor-3-brombenzol*, F. 49—50°. 3-Chlor-4-bromanilin geht bei der Nitrierung über in *3-Chlor-4-brom-2,6-dinitranilin*, dunkelgelbe Prismen, F. 169—170°.

m-Chloracetanilid giebt mit Brom *3-Chlor-4-bromacetanilid*, $C_8H_7NOClBr$, F. 125°. Durch Salpeters., D. 1,52, wird die Verb. übergeführt in *3-Chlor-4-brom-6-nitroacetanilid*, $C_8H_6N_2O_3ClBr$, farblose Prismen oder Tafeln, F. 129—130°. Durch Kochen mit alkoh. Salzs. entsteht daraus *3-Chlor-4-brom-6-nitranilin*, $C_6H_4N_2O_2ClBr$, gelbe, nadelförmige Prismen, F. 202—203°. Diese Verb. giebt mit salpetriger S. *4-Chlor-3-bromnitrobenzol*, welches durch Zinn u. Salzs. zu *4-Chlor-3-bromanilin*, C_6H_5NClBr, F. 78°, reduziert wird; farblose Tafeln.

Bei der Bromierung von m-Bromanilin entstehen 3,4-Dibromanilin, 3,4,6 u. 2,3,4-Tribromanilin und 2,3,4,6-Tetrabromanilin. Das *3,4-Dibromanilin* hat F. 80—81°. Sein Pikrat, $C_6H_5NBr_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, bildet gelbe Nadeln, F. 149°, das Hydrochlorid, $C_6H_5NBr_2 \cdot HCl$, bildet farblose Prismen, das Sulfat farblose Tafeln. Das aus dieser Verb. dargestellte 3,4-Tribromacetanilid hat F. 128°. Das *3,4,6-Tribromanilin*, $C_6H_4NBr_3$, hat F. 85—86° u. giebt mit salpetriger S. 1,3,4-Tribrombenzol, Nadeln, F. 44°. Durch Acetylierung entsteht *3,4,6-Tribromacetanilid*, F. 188—189°. p-Dibrombenzol wurde nitriert u. das Prod. wurde reduziert; das dabei entstandene 3,6-Dibromanilin, F. 51—52°, giebt bei der Acetylierung *3,6-Dibromacetanilid*, $C_8H_7NOBr_2$, F. 171 bis 172°, welches durch Brom in Eg. in 3,4,6-Tribromacetanilid übergeführt wird, das mit der oben auf anderem Wege erhaltenen Verb. identisch ist. Daſs neben dem 3,4,6- auch *2,3,4-Tribromanilin* bei der Bromierung von m-Bromanilin entsteht, wurde dadurch nachgewiesen, daſs bei der Behandlung des Gemisches mit salpetriger S. auch 1,2,3-Tribrombenzol, F. 85°, entsteht. Das 2,3,4,6-Tetrabromanilin giebt mit salpetriger S. 2,3,4,6-Tetrabrombenzol.

m-Jodanilin giebt bei der Bromierung 3-Jod-4-bromanilin, 3-Jod-4,6-dibromanilin und 3-Jod-2,4,6-tribromanilin. *3-Jod-4-bromanilin*, C_6H_5NBrJ, bildet farbl. Tafeln,

F. 77°, u. wurde identisch auch durch Diazotierung, Ersatz der Aminogruppe durch Jod u. Reduktion aus 6-Brom-3-nitranilin erhalten. Das salzsaure Salz, $C_6H_5NBrJ \cdot HCl$, bildet farblose Nadeln, das Sulfat, $(C_6H_5NBrJ)_2H_2SO_4$, farblose Tafeln, das Pikrat, $C_6H_5NBrJ \cdot C_6H_3N_3O_7$, F. 158—159°, gelbe Nadeln. *3-Jod-4-bromacetanilid*, C_8H_7NOBrJ, hat F. 138—139°. — Das *3-Jod-4,6-dibromanilin* bildet farbl. Prismen, F. 81°. Das *3-Jod-2,4,6-tribromanilin* krystallisiert aus A. in kleinen, farbl. Prismen oder Tafeln, F. 115—116°. (Amer. Chem. J. **22**. 266—80. Okt. New-Haven. Conn.)

BODLÄNDER.

F. D. Chattaway und **K. J. P. Orton**, *Eine Reihe substituierter Stickstoffchloride und ihre Beziehung zur Substitution des Halogens in Aniliden und Anilinen.* (J. Chem. Soc. London **75**. 1046—54. — C. **99**. II. 191. St. BARTHOLOMEW's Hospital. Chem. Lab.)

POSNER.

O. Wallach, *Über gemischte Diazoamidoverbindungen* (gemeinsam mit **A. Tewes**). Diazotierte 1,2-Amidobenzoës. giebt, mit Piperidin gepaart, die *Verbindung* $(COOH)^1 \cdot C_6H_4 \cdot (N:N \cdot NC_5H_{10})^2$, weiße Blättchen, F. 84°. — NH_4-Salz, unl. in Ä. — Ag-Salz, farblose Nadeln. — Die aus diazotierter 1,3-Amidobenzoës. u. Piperidin durch Paarung gewonnene *Verbindung* $(COOH)^1 \cdot C_6H_4 \cdot (N:N \cdot NC_5H_{10})^3$ schmilzt bei 123° u. die aus 1,4-Amidobenzoës. dargestellte *Verbindung* $(COOH)^1 \cdot C_6H_4 \cdot (N:N \cdot NC_5H_{10})^4$ bei 158° (unter Zers.). — Diazotiertes p-Amidophenol giebt mit Piperidin die *Verbindung* $(OH)^1 \cdot C_6H_4 \cdot (N:N \cdot NC_5H_{10})^4$, F. 87—88°, und p-Anisidin die *Verbindung* $(OCH_3)^1 \cdot C_6H_4 \cdot (N:N \cdot NC_5H_{10})^4$, große, gelbe, benzaldehydartig riechende Krystalle, F. 33—34°. Die Umsetzungsfähigkeit dieser Verbb. ist der des *Benzoldiazopiperidids* analog. Läßt man auf letzteres 1 Mol. Br einwirken unter Anwendung von CS_2 als Lösungsmittel, so fällt das Bromhydrat des Benzoldiazopiperidids, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NC_5H_{10} \cdot HBr$, aus. Dieses giebt beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 neben Phenol reichliche Mengen *Tribromphenol*, F. 92°. Im CS_2 gel., bleibt das *Bromid* $Br^1 \cdot C_6H_4 \cdot (N:N \cdot NC_5H_{10})^4$, gelbe Blättchen, F. 55°, zerfällt beim Erwärmen mit konz. HBr unter B. von p-Dibrombenzol, F. 89°, ein Beweis, daß das Br-Atom in p-Stellung zum stickstoffhaltigen Radikal getreten war.

Um zu studieren, wie sich Verbb. mit besetzter p-Stellung beim Bromieren verhalten, wurde p-Toluoldiazopiperidid bromiert. Dabei entstand das *Bromid* $(CH_3)^1(Br)^3C_6H_3(N:N \cdot NC_5H_{10})^4$, gelbe Krystalle, F. 52—53°, giebt beim Kochen mit konz. HBr das 1,3,4-Dibromtoluol.

Wird das Na-Salz der *Diazobenzolpiperididsulfonsäure*, $(SO_3Na)^1 \cdot C_6H_4(N_2C_5H_{10})^4$, in wss. Lsg. unter guter Kühlung mit 6 Tln. Br versetzt, der entstehende Nd. schnell abfiltriert, getrocknet, in Aceton gel. und mit PAe. gefällt, so erhält man das von GRIESS dargestellte *Dibromdiazobenzolperbromid*, $(NBr \cdot NBr_2)^1 \cdot C_6H_3(Br)_2^{2,4}$, welches, den Angaben von GRIESS entsprechend, beim Kochen mit A. 1,2,4-Tribrombzl., F. 43 bis 44°, liefert und bei Einw. von NH_3 das mit Wasserdampf flüchtige *Diazobenzolimid*, F. 62°, giebt. Letzteres bildet beim Kochen mit konz. HBr Tribromanilin, $C_6H_2(NH_2)^1(Br)_3^{2,4,6}$. Diese Umwandlung der Diazobenzolpiperididsulfons. in Dibromdiazobenzolperbromid verläuft nach folgenden Gleichungen:

$$1.\ (SO_3Na)^4C_6H_4(N_2C_5H_{10})^1 + Br_2 = NaBr + (HSO_3)^4C_6H_3Br^2(N_2C_5H_{10})^1,$$

$$2.\ (HSO_3)^4C_6H_3Br^2(N_2C_5H_{10})^1 + H_2O = H_2SO_4 + C_6H_4Br^2(N_2C_5H_{10})^1,$$

$$3.\ C_6H_4Br^2(N_2C_5H_{10})^1 + Br_2 = HBr + C_6H_3Br_2^{2,4}(N_2C_5H_{10})^1,$$

$$4.\ C_6H_3Br_2^{2,4}(N_2C_5H_{10})^1 + HBr + H_2SO_4 = C_6H_3Br_2^{2,4}(N:N \cdot Br)^1 + H_2SO_4 \cdot NH \cdot C_5H_{10},$$

$$5.\ C_6H_3 \cdot Br_2^{2,4}(N:NBr)^1 + Br_2 = C_6H_3Br_2^{2,4}(NBr \cdot NBr_2)^1.$$

Diese leichte Verdrängung der Sulfogruppe durch Br in eiskalter Lsg. ist be-

merkenswert. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1899**. Heft 2. [13/5.*]. Sep. vom Vf. Seite 9—12. Göttingen. Univ.-Lab.) HESSE.

Francis R. Japp und **Alexander Findlay**, *Triphenyloxazolon*. (J. Chem. Soc. London **75**. 1027—32. — C. **99**. II. 252. Univ. of Aberdeen. Chem. Department.) POSNER.

M. Busch, *Über die Einwirkung von Hydrazin auf Thiocarbanilid*. R. STOLLÉ hat vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2238; C. **99**. II. 711) bei der Einw. von Hydroxylamin und Bleioxyd auf Thiocarbanilid, $CS(NH \cdot C_6H_5)_2$, das Oxim des Diphenylharnstoffs erhalten und gleichzeitig angekündigt, dafs er die Einw. von Hydrazinen auf Thioharnstoffe zu studieren beabsichtige. Der Vf. teilt deshalb mit, dafs, wie er mit P. BAUER festgestellt hat, Hydrazinhydrat auf Thiocarbanilid je nach den Versuchsbedingungen in verschiedener Weise einwirkt. Neben Schwefel und H_2S bildeten sich in wechselnden Mengen *Anilin*, *Phenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$, eine S-haltige, in Säulen krystallisierende S. vom F. 205°, ein S-freier, indifferenter Körper vom F. 232° und eine bei 105° schm. *Base* $C_{19}H_{21}N_5$. Letztere entsteht fast ausschliefslich, wenn man Thiocarbanilid mit überschüssigem Hydrazinhydrat bei Ggw. von alkoh. KOH 4—5 Stdn. im Rohr auf 110° erhitzt; büschelförmige, wasserhelle, derbe Nädelchen aus Ä., die sich an der Luft bald bräunlich färben; ll., aufser in PAe.; erhitzt man die Base über den F., so entwickelt sich bei ca. 180° etwas N und entsteht, neben Anilin und anderen Prodd., der weiter oben erwähnte, bei 232° schm. Körper. — Das Chlorhydrat wird aus alkoh. Salzs. durch Ä. krystallinisch gefällt, verwandelt sich aber bald in ein gallertartiges Gerinnsel. — Oxalat, $C_{19}H_{21}N_5 \cdot C_2H_2O_4$. Säulenförmige Krystalle aus Ä.; F. 160°; ll. in w. A., wl. in W. — Pikrat, $C_{19}H_{21}N_5 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Prismen aus A.; F. 135°; wl. in W. — Mit Aldehyden reagiert die Base $C_{19}H_{21}N_5$ leicht unter Austritt von W., so z. B. mit m-Nitrobenzaldehyd unter B. der *m-Nitrobenzylidenverbindung*, $C_{19}H_{19}N_5 : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Kanariengelbe Kryställchen aus A.; F. (unscharf) 130°; ll. in A., Ä., Bzl., schwerer in Lg. — Von salpetriger S. wird die Base unter Abspaltung von Anilin zerstört; bei der Einw. von Benzoylchlorid bildete sich Benzanilid. Ihren Eigenschaften nach könnte die Base $C_{19}H_{21}N_5$ *Trianilinomethylhydrazin*, $(C_6H_5 \cdot NH)_3 \cdot C \cdot NH \cdot NH_2$, sein, hervorgegangen aus primär entstandenem Carbodiphenylimid durch Addition von je 1 Mol. Hydrazin und Anilin. — *Di-p-chlorthiocarbanilid*, $CS(NH \cdot C_6H_4 \cdot Cl)_2$, giebt mit Hydrazin neben etwas *Di-p-chlorcarbanilid*, $CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot Cl)_2$, eine bei 135° schm. Base, $C_{13}H_{12}N_4Cl_2$, welche *Aminodi-p-chlorphenylguanidin*, $NH_2 \cdot N : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot Cl)_2$, sein dürfte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2815—18. 13/11. [23/10.] Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) STELZNER.

O. Wallach, *Über substituierte Cyanamide und Thiocarbamide*. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1899**. Heft 2. [13/5.*]. Sep. vom Vf. Seite 1—4. — C. **99**. II. 306.) HESSE.

Francis R. Japp u. **Alexander Findlay**, *Kondensationen von Anhydroacetonbenzil und seinen Homolgen mit Aldehyden*. (Kurzes Referat aus Proceedings Chem. Soc. s. S. 306.) Die Kondensationsprodd. werden so dargestellt, dafs 5 g Anhydroacetonbenzil mit der entsprechenden Menge des betreffenden Aldehyds in 60 ccm A., in welchen 0,25 g Kalihydrat gel. worden sind, stehen gelassen werden. *Benzylidenanhydroacetonbenzil*, gelbe, sechsseitige Blätter, wl. in A. *Benzylidendiphenylcyklopentenon*, gelbe Nadeln. *Cumylidenanhydroacetonbenzil*, gelbe Nadeln aus Benzol. *Cinnamylidenanhydroacetonbenzil*, gelbe, faserige Krystalle. *Benzylidenanhydrobenzillävulinsäure*, weifsliche Nadeln. *Benzylidenanhydroacetonbenzilcarbonsäure*, gelbe Nadeln aus Eg. Acetonbenzyl giebt mit Benzaldehyd dasselbe Benzylidenanhydroacetonbenzyl, wie Anhydroacetonbenzyl. Aus Benzil und Benzylidenaceton entsteht

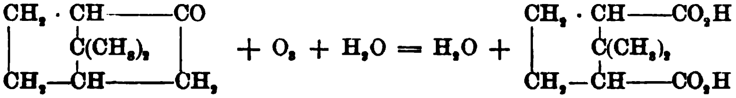
Desylenbenzylidenaceton, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus A., F. 200°. Wandelt sich mit alkoh. Ammoniak oder alkoh. Salzsäure in das isomere Benzylidenanhydroacetonbenzil um u. liefert bei kurzem Kochen mit rauchender Jodwasserstoffs. dessen Reduktionsprod. (J. Chem. Soc. London **75**. 1017—27. Novbr. Univ. of Aberdeen. Chem. Department.) POSNER.

M. Hönig, *Über indigotrisulfosaure Salze.* Die Salze der Indigomono- und -disulfos. sind in W. wl. und schlecht krystallisiert. H. MAJMON hat das *indigodisulfosaure Natrium* aus h. wss. Lsg. durch Kochsalzlsg. in Form von mkr., büschelförmig vereinigten Nadeln abgeschieden; alle anderen Salze waren amorph. *Indigotrisulfosäure* entsteht aus Indigo mit 10 Tln. rauchender Schwefels. (15% SO_3) bei 40—50° in einigen Stunden; die neutralisierte wss. Lsg. wird mit dem betreffenden Alkalichlorid ausgesalzen und die Salze aus verd. h. A. krystallisiert. $C_{16}H_7N_2O_2(SO_3Na)_3$; kupferrote, metallisch schimmernde, monokline Nadeln; in h. A. von 65% und in k. W. ll., die Lsg. ist im auffallenden Licht blauviolett, im durchfallenden purpurrot. $C_{16}H_7N_2O_2(SO_3K)_3$; dunkelblauviolette, glitzernde, rhombische Blättchen; in W. zl. $C_{16}H_7N_2O_2(SO_3NH_4)_3$; dunkelblaue, mkr. Krystallkonkretionen; in W. u. A. sll. $[C_{16}H_7N_2O_2(SO_3)_3]_2Ba_3$; hellblauer, krystallinischer Nd.; in W. etwas l., in $BaCl_2$-Lsg. unl. Bleisalz; hellblauer, amorpher Nd., in W. etwas l. Das Na- oder K-Salz lassen sich gegen $^1/_{100}$ n.-Permanganat genau einstellen, eignen sich daher zur Gerbstoffbestimmung nach NEUBAUER-LÖWENTHAL und Salpetersäurebestimmung nach MARX-TROMMSDORFF (S. 1032). (Festschrift der Techn. Hochschule Brünn zur Feier ihres 50-jährigen Bestehens und der Vollendung des Erweiterungsbaues im Oktober 1899. Sep. v. Vf.) RASSOW.

O. Wallach, *Über die Oxydation des Pinens.* Stellt man nach den Angaben von v. BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 22; C. **96**. I. 544) α-Pinonsäure durch Oxydation von Pinen dar, so entsteht neben den sauren Prodd. ein flüchtiger Körper. Diese Beobachtung hat Vf. gemeinsam mit **A. Schäfer** verfolgt und gefunden, dafs dieser Körper ein Keton, $C_9H_{14}O$, Kp. 209—211°, ist, welches ein bei 188° schm. Semicarbazon und mit 1 Mol. Benzaldehyd eine Benzylidenverb., $C_9H_{12}O : CH \cdot C_6H_5$, F. 106—107°, sll. in Ä., ll. in Methylalkohol, giebt. Durch diese Rkk. wird bewiesen, dafs das Keton $C_9H_{14}O$ mit *Nopinon* identisch ist, welches gleichfalls ein Semicarbazon, F. 188°, und ein mit obiger Benzylidenverb. identisches *Benzylidennopinon*, F. 106—107°, liefert. Die B. des Nopinons erklärt sich dadurch, dafs wie v. BAEYER (l. c.) nachgewiesen hat, bei der Oxydation von Pinen neben α-Pinons. stets auch ca. 1% Nopins. erhalten wird, aus welcher dann bei weiterer Oxydation das Nopinon entsteht. Die Bildung des Benzylidennopinons stützt die Annahme von v. BAEYER, dafs im Nopinon dem Carbonyl benachbart eine CH_2-Gruppe sich befindet. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1899**. Heft 2. [13/8.*] Sep. vom Vf. S. 1—4. Göttingen. Univ.-Lab.) HESSE.

O. Wallach, *Über Verbindungen der Fenchonreihe.* Vf. hat gemeinsam mit **Edgard Neumann** das *D-d-Fenchocamphoron* (vgl. LIEBIG's Ann. **302**. 383; C. **98**. II. 1053) einer eingehenden Unters. unterworfen, welche zu einer Feststellung der Konstitution dieser Verb. geführt hat. Wird das Oxim des D-d-Fenchocamphorons mit H_2SO_4 (1 : 2) erwärmt, so entsteht das *Nitril*, $C_9H_{13}N$, Kp. 212—215°, riecht wie Camphonitril und Fenchonitril und giebt beim Verseifen eine S., $C_8H_{13}CO_2H$, deren Ag-Salz lichtbeständig ist und beim Reduzieren mit A. und Na eine Base, $C_9H_{15}NH_2$, deren *Carbamid*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_9H_{15}$, F. 131—132° zeigt. — Bei der Oxydation mit HNO_3 giebt Fenchocamphoron eine Säure $C_9H_{14}O_4$, welche mit der sogen. *Camphopyrsäure*

identisch ist. Da die Konstitution dieser S. festgestellt ist, so ist die B. derselben bei der Oxydation des Fenchocamphorons ein Beweis für die Konstitution des letzteren. Die Oxydation verläuft nach der Gleichung:



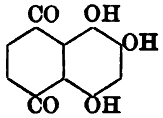
Fenchocamphoron. Camphopyrsäure.

Nach Verss. von **W. von Westphalen** giebt die gelbe *Verbindung*, $C_{11}H_{18}O_2$, F. 96°, welche bei der Dest. von fenchocarbonsaurem Blei entsteht, mit Hydroxylamin auch ein *Dioxim*. $C_{11}H_{16}(NOH)_2$, F. 198—199°, l. in W. Man mufs die Verb. $C_{11}H_{16}O_2$ daher als o-Diketon betrachten oder als ein o-Oxyketon, welches auch in der tautomeren Diketonform reagieren kann. — Bei der Darst. der Fenchocarbons. entsteht das dem Fenchon zugehörige *Pinakon*, $C_{20}H_{34}O_2$, F. 122°. — Die *Fencholensäure* existiert in zwei Modifikationen. Neben dem bekannten *Fencholensäureamid*, F. 113—114°, wurde ein zweites *Fencholensäureamid*, F. 85—86°, isoliert, dem eine zweite *Fencholensäure*, F. 70°, entspricht. Letztere ist inzwischen von Cockburn beschrieben worden. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1899**. Heft 2. [13/8.*] Sep. vom Vf. S. 4—7. Göttingen. Univ.-Lab.) Hesse.

William A. Noyes, *Camphersäure. Siebente Mitteilung.* (Amer. Chem. J. **22**. 256—66. Okt. Rose Polytechnic. Inst. — C. **99**. II. 771.) Bodländer.

Arthur Lapworth u. **Edgar M. Chapman**, *Homocamphoron- und Camphononsäure.* (Kurzes Referat nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 253. NB. Dort steht in der Überschrift irrtümlich Camphoronsäure.) Von der *Homocamphoronsäure* werden noch folgende Salze beschrieben: Ag-Salz, $C_{10}H_{13}O_6Ag_3$. Fällt aus der mit Soda genau neutralisierten Lsg. der S. als Gallerte. Bleisalz, $(C_{10}H_{13}O_6)_2Pb_3$. Amorpher, weifser Nd. Kupfersalz, $(C_{10}H_{13}O_6)_2Cu_3$, wl., blaugrüner Nd. Die Lsg. der S. giebt noch Ndd. mit Eisenchlorid und Zinksulfat. Die *Camphononsäure* bildet Nadeln aus verd. Essigs. Ihr spezifisches Drehungsvermögen in Essigester (1,075 g in 70 ccm) ist $[\alpha]_D = +21,97°$. Die S. liefert bei der Oxydation mit verd. Salpeters. Camphorons. (J. Chem. Soc. London **75**. 986—1004. November. London. Chemical Department. School of Pharmacy.) Posner.

George F. Jaubert, *Das Naphtopurpurin, ein Oxydationsprodukt des Naphtazarins.* 40 g trockenes Naphtazarin wurden mit 80 g MnO_2 und das Gemisch mit 80 ccm konz. H_2SO_4 verrieben. Nach 5—10 Min. ist die Rk. beendigt. Durch Eingiefsen in Eiswasser wird ein rötlicher Nd. ausgefällt, welcher durch Sublimieren oder Umkrystallisieren aus Eg. gereinigt wird. Das durch Sublimieren gereinigte *Naphtopurpurin* krystallisiert in braunroten Nadeln, wl. in k. W., sll. in h. W., wss. Lsg. wird bei Einw. von Zinkstaub unter B. von Pentaoxynaphtalin entfärbt. Das Naphtopurpurin ist leicht löslich in Alkohol und Eg. mit kirschroter, in Alkalien und NH_3 mitfuchsinroter, in Kalialaun mit karminroter Farbe. Es ist ein energischer Farbstoff, welcher mit Thonerde gebeizte Baumwolle karminrot und Wolle im sauren Bade braun färbt. In konz. H_2SO_4 ist er mit kirschroter, in k. W. mit gelblicher, in Eg. mit rotgelber Farbe l. Das Naphtopurpurin ist ein *Trioxy-α-naphtochinon* von nebenstehender Formel.

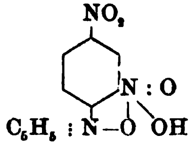


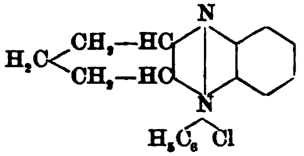
Er steht zum Naphtazarin in demselben Verhältnis, wie Purpurin zum Alizarin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 684—86. [30/10.*].) Hesse.

Raphael Meldola u. **Percy Phillip Phillips**, *Amidoamidine der Naphtalinreihe.* Das schon von MARKFELDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1174; C. **98**. II. 109) beschriebene *4-Acetamidoäthenyl-1,2-naphtylendiamin (Acetyläthenyltriamidonaphtalin)* wird am besten erhalten, wenn man das trockene Sulfat des Äthenyltriamidonaphtalins mit Eg., Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Die Verb. besitzt sowohl basische als auch saure Eigenschaften. Sie bildet ein gelatinöses Silbersalz, bei dem das Silber sicher in der NH-Gruppe steht. Dasselbe liefert beim Erhitzen mit Jodmethyl *Methylacetyläthenyltriamidonaphtalin*, $C_2H_3O \cdot NH \cdot C_{10}H_5 < \frac{N(CH_3)}{N} > C \cdot CH_3 + H_2O$. Silberglänzende Nadeln aus W., F. ca. 250° unter Zers. und Sublimation. Pikrat, $C_{15}H_{15}N_3O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Nd. aus alkoh. Lsg. Gelbe Nadeln, die bei 185° dunkel werden und sich bei 240—255° zers. *4-Benzamidoäthenyl-1,2-naphtylendiamin*, $C_7H_5O \cdot NH \cdot C_{10}H_5 < \frac{NH}{N} > C \cdot CH_3 + {}^1/_2H_2O$, entsteht aus dem trockenen Sulfat mit Natriumbenzoat u. Benzoylchlorid. Zugleich basisch und sauer. Kleine Schuppen aus verd. A., die bei 275° dunkel werden und sich bei 279—280° zers., swl. in A., unl. in Chlf., Bzl. Chlorhydrat, $C_{19}H_{15}N_3OHCl$. Kleine, weiße Nadeln aus verd. A. Sulfat, $(C_{19}H_{15}N_3O)_2H_2SO_4$. Kleine, weißliche Schuppen. Pikrat, $C_{19}H_{15}N_3O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Goldgelbe Schuppen, F. 231° (bei 237° Zers.). Die freie Amidogruppe des Äthenyltriamidonaphtalins ist, wie schon bekannt, diazotierbar. Erstzt man die Diazogruppe durch Jod, so entsteht *Jodäthenylnaphtylendiamin*, $C_{10}H_6J < \frac{NH}{N} > C \cdot CH_3$. Weißliche Krystalle aus A., die bei 243° dunkel werden, F. 248° unter Zers. Die Amidogruppe kombiniert sich leicht mit anderen diazotierten Basen, doch scheinen die entstehenden Verbb. nicht die einfachen Amidoazokörper zu sein. Mit diazotiertem Anilin entsteht eine Verb. vom F. 257—260°. Bronzefarbige Schuppen. (J. Chem. Soc. London **75**. 1011—17. Nov. Flinsbury. Technical College.) POSNER.

Francis R. Japp u. **Andrew N. Meldrum**, *Umsetzung zwischen Phenanthrachinon, Acetophenon und Ammoniak.* (J. Chem. Soc. London **75**. 1032—35. Univ. of Aberdeen. Chem. Department. — C. **99**. II. 255.) POSNER.

L. Spiegel, *Zur Kenntnis des Dinitrophenylpyridinchlorids.* Wie VONGERICHTEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2571; C. **99**. II. 967) hat auch der Vf. die Einw. des 2,4-Dinitrochlorbenzols auf Pyridin studiert; ferner hat auch G. GAIL (Dissert. Marburg 1899) die gleiche Rk. näher untersucht. Zur Ergänzung der vorhandenen Angaben teilt der Vf. folgendes mit: *Au-Salz des 2,4-Dinitrophenylpyridinchlorids*, $C_{11}H_8N_3O_4Cl \cdot AuCl_3$. Goldglänzende Schuppen, die bei 169—170° zu einer trüben Fl. schm. und sich oberhalb 210° zers. — Die durch Einw. von Alkalien auf das Chlorid entstehende rote Verb. hat VONGERICHTEN als ein Oxyd, $(C_{11}H_8N_3O_4)_2O$,

I. 

II. 

aufgefaßt; GAIL sieht den Körper als ein Hydroxyd der Formel I. an; die Analysen des Vf.'s stimmten ebenfalls besser auf ein Hydroxyd. Er glaubt, daß vielleicht ein Nitrosophenolderivat vorliegt, wodurch die Abschwächung des basischen Charakters und die nur schwierige u. unvollständige Rückverwandlung der Verb. in das Chlorid gut erklärt wären. — Die Oxydation mit $KMnO_4$ oder Chroms. ergab *2,4-Dinitranilin*,

$(NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH_2$; letztere Base entsteht aus dem Dinitrophenylpyridinchlorid auch bei der Einw. des Anilins neben einem Chlorid, $C_{17}H_{17}N_2Cl$, welchem GAIL die Formel eines Azoniumsalzes II. gegeben hat. Letzterer Körper krystallisiert in hochroten Nadeln und ist ein sehr leicht ziehender basischer Farbstoff, der tannierte Baumwolle feurig orangerot, ungebeizte Baumwolle u. Wolle dagegen rein gelb anfärbt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2834—36. 13/10. [27/10.] Privatlab. Berlin.) STELZNER.

W. J. Sell u. **F. W. Dootson**, *Die Chlorderivate des Pyridins. III. Teil. Die Einwirkung von Chlor auf Pyridinhydrochloride.* Sättigt man Pyridin mit Salzsäuregas, so entsteht das Hydrochlorid. In dasselbe wurde bei 115—120° Chlor einige Wochen hindurch eingeleitet. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein Öl über, während der Rückstand nach dem Erkalten einen braunen, guttaperchaähnlichen Kuchen bildete. Letzterer wurde nochmals mit Dampf aus gesättigter Sodalsg. destilliert. Es geht über *Trichloraminopyridin*, $C_5HNCl_3NH_2$. Federartige, farblose Nadeln, fast unl. in k., wl. in h. W., l. in den übrigen Solvenzien, F. 159—160°. — Chloroplatinat, $(C_5NHCl_3NH_2)_2PtH_2Cl_6$. Dicke, goldgelbe Nadeln. Saugt man das halbfeste Chlorierungsprod. ab und wäscht mit Chlf., so hinterbleiben farblose Krystalle einer *Verbindung* $C_{10}Cl_{11}HN_2$, F. 187—188°, ll. in h. Chlf. Beim Behandeln mit sd. A. tritt Rk. ein, und stark lichtbrechende, farblose Krystalle vom F. 171—172° werden erhalten. Ebenso wirkt W. ein. Das Prod. ist eine *Verbindung* $C_{10}Cl_9N_2HO$, ll. in Chlf. u. Bzl., wl. in A., unl. in W. Krystallisiert man das rohe Prod. der Chlorierung aus A., so enthält die erste Krystallisation eine *Verbindung* $C_6N_2Cl_7HO$, F. 228°. Die mit Wasserdampf flüchtigen Prodd. wurden so behandelt, wie im ersten Teil beschrieben worden ist (J. Chem. Soc. London **73**. 432; C. **98**. II. 349). Es wurden daraus erhalten: *Dichlorpyridin*. Flache Nadeln aus verd. A., F. 66—67°. Identisch mit der Verb. von KÖNIGS und GEIGY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1833). *Tetrachlorpyridin*, Kp_{24}. 135—137°, F. 21—22°, und *Pentachlorpyridin*. (J. Chem. Soc. London **75**. 979—86. November. Cambridge. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Theodor Posner, *Zur Kenntnis der Disulfone. III. Die Merkaptole und Disulfone der Ketosäuren und die aus denselben entstehenden ungesättigten, schwefelhaltigen Säuren.* (Fortsetz. von Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2749; C. **99**. II. 999.) Verss. über die *Kondensation von Ketonsäuren mit Merkaptanen* und die Oxydation der so erhaltenen Merkaptole zu Disulfonen liegen bereits von BAUMANN, ESCALES und AUTENRIETH vor (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1750. 2803. 2806. 2814; LIEBIG's Ann. **259**. 351; C. **90**. II. 943). Bei der systematischen Ergänzung u. Fortführung dieser Verss. ergab sich folgendes: α-Ketonss., z. B. Brenztraubens., $CH_3CO \cdot COOH$, liefern mit Merkaptanen normale Merkaptole, $R \cdot C(S \cdot R')_2 \cdot COOH$; versucht man jedoch, die letzteren nach dem üblichen Verf. mit $KMnO_4$ zu Disulfonen zu oxydieren, so entstehen, unter Abspaltung von CO_2, Alkylidendisulfone, $R \cdot CH(SO_2 \cdot R')_2$. α-Ketonsäureester geben glatt Merkaptole, welche zu den zugehörigen Disulfonen oxydierbar sind. Die so gewonnenen Ester lassen sich jedoch zur Darst. von α-Disulfoncarbonss. nicht verwerten, da sie bei der Verseifung unter Verlust von CO_2 ebenfalls Alkylidendisulfone ergeben. — Da einbasische β-Ketonss. in freiem Zustande nicht erhältlich sind, konnte hier nur das Verh. der Ester studiert werden. Diese, z. B. der Acetessigester, geben mit Merkaptanen recht beständige β-Dithioalkylcarbonsäureester, $R \cdot C(S \cdot R')_2 \cdot CH_2 \cdot COOR$; bei der Einw. von verd. Alkali werden diese zu sehr unbeständigen SS. verseift, welche unter Abspaltung von Merkaptan alsbald in β-Thioalkylisokrotonss., $R \cdot C(S \cdot R'):CH \cdot COOH$, übergehen. — Wie schon BAUMANN am Acetessigester nachgewiesen hat, sind die β-Dithioalkylcarbonsäureester zu Disulfonen, $R \cdot C(SO_2 \cdot R') \cdot CH_2 \cdot COOR$, oxydierbar; diese spalten mit Alkalien Alkylsulfinss., $R' \cdot SO_2H$, ab u. wandeln sich in Sulfonisokrotonss., $R \cdot C(SO_2 \cdot R'):CH \cdot COOH$,

um. — Die sehr beständigen γ-Ketonss. und deren Ester vereinigen sich mit Merkaptanen zu Merkaptolen, welche direkt oxydierbar sind; die γ-Dialkylsulfonsäureester sind verseifbar, ohne weitere Spaltungen zu erleiden, und die freien Säuren, $R\cdot C(SO_2\cdot R')\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$, werden auch durch anhaltendes Kochen mit Alkali nicht mehr verändert. — Von zweibasischen Ketonss. wurde die Acetondicarbons., $HOOC\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOH$, untersucht; sie verhielt sich analog den einbasischen β-Ketonss. Nur bei sehr vorsichtigem Arbeiten waren aus der freien S. Merkaptole, $HOOC\cdot CH_2\cdot C(S\cdot R')_2\cdot CH_2COOH$, erhältlich, welche jedoch leicht unter Abspaltung von 1 Mol. Merkaptan in Thioalkylglutakonss., $HOOC\cdot CH_2\cdot C(S\cdot R'):CH\cdot COOH$, übergingen. Bei der Oxydation war diese Abspaltung überhaupt nicht zu vermeiden; aus dem Reaktionsprod. liefsen sich nur Alkylsulfonglutakonss., $HOOC\cdot CH_2\cdot C(SO_2\cdot R'):CH\cdot COOH$, isolieren. — Die Merkaptole des Acetondicarbonsäureesters waren leicht zu Sulfonen oxydierbar; bei der Verseifung bildeten sich jedoch auch hier Derivate der Glutakons.

Experimenteller Teil. Beim Einleiten von HCl-Gas in eine Mischung von *Brenztraubensäureäthylester*, $CH_3\cdot CO\cdot COOC_2H_5$, mit Äthylmerkaptan bildet sich der ölige *α-Dithioäthylpropionsäureäthylester*, $CH_3\cdot C(SC_2H_5)_2\cdot COOC_2H_5$; schüttelt man letzteren mit $KMnO_4$ in kalter verdünnter schwefelsaurer Lösung, so oxydiert er sich zum *α-Diäthylsulfonpropionsäureäthylester*, $CH_3\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot COOC_2H_5$. Salpeterähnliche Spiefse aus 50%ig. A.; F. 60—62°; giebt beim ½-stündigen Kochen mit 10%ig. NaOH das *Äthylidendisulfon*, $CH_3\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)_2$, welches höher, als Baumann angegeben hat, nämlich bei 75—76° schm. — *β-Dithioäthylbuttersäureester*, $CH_3\cdot C(SC_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, aus *Acetessigester* und Äthylmerkaptan; stark lichtbrechendes Öl von durchdringendem Geruch; Kp_{37}. 137—138°; $D^{16}{}_{18}$. 1,0341; $n_D{}^{15}$. 1,5092; ziemlich schwer verseifbar. Als der Ester 20 Stunden mit 10%ig. NaOH gekocht worden war, und die Fl. dann vorsichtig angesäuert wurde, schieden sich weifsgelbe Flocken ab; die hier zweifellos vorliegende β-Dithioäthylbutters. ist sehr zers. und geht schon beim Versuch, sie umzukrystallisieren, in *β-Thioäthylisokrotonsäure*, $CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5):CH\cdot COOH$, über. Nadeln aus verd. A. oder ziemlich viel W.; F. 90—91°; zll. in A.; sll. in Eg. Die NH_4-Salze dieser und auch der weiter unten beschriebenen homologen SS. dissociieren beim Eindampfen ihrer wss. Lsgg. — Ba-Salz, $(C_6H_9SO_2)_2Ba + 2H_2O$. In W. sll. Nadeln. — Der Äthylester dieser S., welche wahrscheinlich mit der von Autenrieth (Liebig's Ann. **254**. 234; C. **89**. II. 1014) aus β-Chlorisokrotons. und Merkaptannatrium gewonnenen identisch ist, bildet ein farbloses Öl vom Kp_{766}. 195°. — *α-Methyl-β-dithioäthylbuttersäureäthylester*, $CH_3\cdot C(SC_2H_5)_2\cdot CH(CH_3)\cdot COOC_2H_5$, aus *Methylacetessigester*, $CH_3CO\cdot CH(CH_3)\cdot COOC_2H_5$, und Äthylmerkaptan; stark riechendes Öl; Kp_{19}. 125°; Kp_{28}. 132°; $D^{15}{}_{18}$. 1,0531; $n_D{}^{15}$. 1,51326. — Bei der Verseifung wurde die freie S. als dicker, weifser Nd. erhalten; sie spaltete beim Umkrystallisieren aus Essigs. oder W. Merkaptan ab und ging in *α-Methyl-β-thioäthylisokrotonsäure*, $CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5):C(CH_3)\cdot COOH$, über. Blättchen aus W. oder Essigs.; F. 99—101°; wl. in k. W.; ll. in h. A., Eg. — Das Ba-Salz, $(C_7H_{11}SO_2)_2Ba + 2H_2O$, hinterbleibt beim freiwilligen Verdunsten der wss. Lsg. als krystallinische, sll. M. — Äthylester. Öl; Kp_{768}. 192—194°. — *α-Äthyl-β-dithioäthylbuttersäureäthylester*, $CH_3\cdot C(SC_2H_5)_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot COOC_2H_5$, aus *Äthylacetessigester* und Äthylmerkaptan; stark riechendes Öl; Kp_{29}. 138°; Kp_{49}. 152°; $D^{16}{}_{18}$. 1,0077; $n_D{}^{15}$. 1,49394. — Bei andauerndem Kochen mit NaOH giebt der Ester direkt *α-Äthyl-β-thioäthylisokrotonsäure*, $CH_3\cdot C(S\cdot C_2H_5):C(C_2H_5)\cdot COOH$; Nadeln aus verd. Methylalkohol; F. 64—65°; zll. in W.; sll. in organischen Solvenzien. — Ba-Salz, $(C_8H_{13}SO_2)_2Ba + 2H_2O$. Glasige, hygroskopische M., die sich bei 150° zu zers. beginnt; sll. in W.

Von den γ-Ketonss. wurde die *Lävulinsäure*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$, mit Äthylmerkaptan durch alkoh. Salzs. kondensiert; die erhaltene *γ-Dithioäthylvalerian-*

säure, $CH_3 \cdot C(S \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, ist, ebenso wie ihr Äthylester, ölig; beide lassen sich leicht mit $KMnO_4$ oxydieren. *γ-Diäthylsulfonvaleriansäure,* $CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (neben einer indifferenten, bei 90—91°. schm. Verb. gewonnen), anisotrope, wahrscheinlich monokline Tafeln aus A.; F. 140°; zll. in W., Ä., h. A. — Ba-Salz, $(C_9H_{17}S_2O_6)_2Ba + 4H_2O$. Sintert bei 150°. — Äthylester, $C_{11}H_{22}S_2O_6$. Grofse Krystalle aus verd. A.; F. 96—96,5°; wird durch NaOH leicht wieder zur S. verseift. Von letzterer wurde mittels PCl_5 in Toluol das Chlorid hergestellt und dann mit Diäthylamin, p-Phenetidin und Piperidin umgesetzt. — *Diäthylamid,* $CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$. Tafeln aus h. W.; F. 101°; wirkt schwächer narkotisch als Sulfonal, betäubt dagegen den Respirationsapp. relativ stärker. — *p-Phenetidid,* $CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OC_2H_5)^4$. Nädelchen aus verd. A.; F. 136°; fast unl. in W.; physiologisch unwirksam. — *Piperidid,* $CH_3 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$. Nädelchen aus A.; F. 171°; swl. in W.; ohne Wirkung, wie auch das Na-Salz der S.

Will man bei der Vereinigung der *Acetondicarbonsäure,* $HOOC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$, mit Äthylmerkaptan die B. ungesättigter Prodd. vermeiden, so mufs man unter starker Eiskühlung arbeiten und die Fl. sofort nach der Trennung in zwei Schichten in eiskalte konz. Kochsalzlsg. eingiefsen; die hierbei ausfallende *β-Dithioäthylglutarsäure,* $HOOC \cdot CH_2 \cdot C(S \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, scheidet sich aus verd. A. in wasserklaren, monoklinen Krystallen ab; F. 140—141°; zll. in W.; sll. in A. — Der Äthylester, $C_{13}H_{24}S_2O_4$, entsteht glatt aus dem Acetondicarbonsäureester; wenig gefärbtes, durchdringend riechendes Öl; $D^{17}{}_{18}$. 1,1012; Kp_{30}. 102°; n_D. 1,5051; geht beim Kochen mit NaOH in *β-Thioäthylglutakonsäure,* $HOOC \cdot CH_2 \cdot C(S \cdot C_2H_5) : CH \cdot COOH$, über, welche auch entsteht, wenn man Äthylmerkaptan und Salzsäure auf Acetondicarbons. ohne besondere Vorsichtsmafsregeln einwirken läfst. Wahrscheinlich monokline Säulen aus Methyl- oder Äthyl-A., die bei 150° gelb werden und, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, bei 155—163° unter Zers. schm.; ll. in A.; zll. in W. — Das NH_4-Salz dissociiert beim Eindampfen seiner Lsg. teilweise. — Cu-Salz, $C_7H_8SO_4Cu$. Hellblaue Flocken; zll. in W. — Ag-Salz, $C_7H_8SO_4Ag_2$. Unl. in W. — Ba-Salz, $C_7H_8SO_4Ba + H_2O$. Zll. in W. — *β-Diäthylsulfonglutarsäureester,* $C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Nadeln aus 50%ig. A.; F. 104°; wl. in W., ll. in A. — Wird unter gleichzeitiger Abspaltung von Äthylsulfins. leicht zur *β-Äthylsulfonglutakonsäure,* $HOOC \cdot CH_2 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot COOH$, verseift, welche auch bei der Oxydation der Dithioäthylglutars. erhalten wurde; äufserst feine Nädelchen aus A. + Bzl.; F. 175—177°; sll. in W., A., Ä.; unl. in Bzl., CCl_4. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2801—15. 13/11. [Septbr.] Chem. Inst. d. Univ. Greifswald.)

STELZNER.

G. Denigès, *Über neue Klassen von organischen Quecksilberverbindungen und über deren Anwendung.* (Ann. Chim. Phys. [7] **18**. 382—432. November. — C. **95**. I. 832. 1044; **98**. I. 1017. 1166. 1225. 1309; II. 134. 271. 420. 857. 856; **99**. I. 233. 673. 860. 874.)

HESSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Henry E. Armstrong, *Symbiotische Gärung; chemische Ansichten über dieselbe.* Vf. erklärt das Wesen der Symbiose u. im speziellen die darauf beruhenden Gärungserscheinungen, wie z. B. die Hydrolyse gärungsunfähiger Prodd. zu gärungsfähigen Verbb. An einzelnen Beispielen sucht Vf. die chemischen Vorgänge zu erläutern. (Chem. News **80**. 175—76. 13/10.)

PROSKAUER.

Müller-Thurgau, *Gewinnung von Reinhefen für Rotwein.* Es wurden verschiedene Heferassen auf ihre Gärkraft in Rotweinmaische untersucht. Ein Teil der

herangezüchteten schweizerischen Reinhefen erwies sich nicht besonders gärkräftig, während verschiedene andere Heferassen bezüglich des Gärverlaufes mit den besten ausländischen konkurrieren können. Der Gärverlauf von einigen besseren einheimischen Rotweinhefen neben denjenigen von guten ausländischen Rassen in sterilisierter und nicht sterilisierter Rotweinmaische unterschied sich nicht wesentlich, wogegen bei den sterilisierten und nicht sterilisierten Weinen Unterschiede im Bouquet nachweisbar waren. In der Alkoholbildung zeigen die verschiedenen Hefen keine erheblichen Unterschiede. In der sterilisierten Maische bilden sie durchschnittlich etwas mehr A., als in der nicht sterilisierten, wohl deshalb, weil weniger günstig wirkende Pilze, vielleicht sogar solche, die Zucker verbrauchen und keinen A. erzeugen, ausgeschlossen sind. Ebenso sind in der sterilisierten Maische die unvergoren gebliebenen Zuckerreste durchschnittlich etwas gröfser. Karthaus Ittingen 1 ergab die stärkste Säureabnahme, während Afsmannshausen 5 das andere Extrem bildet. Auf Grund von Gärversuchen im Grofsen empfiehlt Vf. für die Rotweinproduktion der Ostschweiz Afsmannshausen 5, Altstätten 3 und Bordeaux 2 als geeignete Rotweinhefen. (VI. Jahresber. deutsch-schweiz. Vers.-Stat. u. Schule f. Obst-, Wein- u. Gartenb.; Centr.-Bl. f. Bakter.- u. Parasitenk. II. **5.** 730. 24/10. Ref. OSTERWALDER.) PROSKAUER.

Ch. Cornu, *Über die oxydierenden Fermente des Weinstockes.* Vf. hat mit allen Organen des Weinstockes verschiedener Herkunft Verss. angestellt, um Oxydasen nachzuweisen, und sich dazu des mikrochemischen Verf. bedient. Schnitte aus den Wurzeln, Zweigen, Blättern etc., welche die Guajakrk. lieferten, verloren ihre oxydierende Kraft, sobald sie einige Stunden in absol. A. gelegen hatten oder auf 90° erhitzt waren. Der mit Chlf. behandelte und filtrierte Pflanzensaft färbte Guajaktinktur und bräunte Diphenollsgg., wogegen der gekochte Saft wirkungslos ist. Die mit 90%ig. A. aus ihren wss. Lsgg. gefällten Oxyfermente, gereinigt und mit dest. W. aufgenommen, geben nur sehr langsam die Farbenrkk. Die Enzyme zählt Vf. zu den „*Aëroxydasen*", weil sie die Oxydation durch den Luftsauerstoff vermitteln; sie gehören also nicht den Anaëroxydasen (BOURQUELOT) an. Letztere bräunen unter Luftabschlufs Hydrochinonlsg. (J. Pharm. Chim. [6] **10.** 342—43. 18/10.) PROSK.

Albert Maassen, *Fruchtätherbildende Bakterien.* Vf. hat bei bakteriologischen Unterss. von Kuhmilch wiederholt milchsäurebildende Bakterien isoliert, die sowohl in der Milch, als auch auf Gelatine und anderen Nährsubstraten den Geruch nach Fruchtäthern erzeugten. Es gelang dann, derartige „esterbildende Bakterien" aus Milch, Spreewasser, Lackmus, Erde, Getreide, Darminhalt und Fäzes zu gewinnen. Eine in vielen Beziehungen den Kolonbakterien ähnliche Art wurde aus Spreewasser gezüchtet, nämlich das *Bact. esterificans Stralauense*, dessen morphologische Eigenschaften Vf. beschreibt. — Aus einer faulenden Lackmuslösung wurde eine sporenbildende Art isoliert, der *Bac. esterificans.* Derselbe entwickelt in stark peptonhaltiger Bouillon H_2S, bezw. Merkaptan, erzeugt kein Indol und Phenol und reduziert das Nitrat der Nährböden zu Nitrit. Glycerin und Kohlehydrate werden nicht vergoren, jedoch unter Säurebildung (nicht Esterbildung) zers. Dabei entsteht eine geringe Menge einer Verb., die mit Jod und Kalilauge Jodoform bildet.

Der *Bac. esterificans fluoresc.* fand sich im Getreide, in faulenden Pflanzenteilen u. Flufswasser. Er erzeugt einen grünen, fluoreszierenden Farbstoff u. in den ersten Tagen seines Wachstums ein feines esterartiges Aroma, später einen trimethylartigen Geruch, peptonisiert nicht, reduziert Nitrat nur schwach zu Nitrit, zersetzt Mannit, Glycerin und Kohlehydrat nicht, dagegen Dextrose unter B. von S. und die Salze einiger organ. SS. zu Carbonat. — Der *Bac. praepollens*, aus Darminhalt isoliert, peptonisiert Gelatine, zers. kräftig Eiweifs (WITTE's Pepton), anfangs unter B. von H_2S und Merkaptan, erzeugt auf eiweifshaltigen Nährböden viel Ammoniumcarbonat.

Unter den Zersetzungsprodd. einer 2 Monate alten Kultur in 10%iger Peptonlösung fand Vf. Tyrosin, einen jodoformbildenden Körper, unl. und in W. l. Fette. Die nähere Unters. ergab die Ggw. von propionsaurem, baldriansaurem, ameisensaurem und bernsteinsaurem Ammonium, Tyrosin, Leucin, aromatischen Oxyss., eine noch unbekannte N-haltige S., einen flüchtigen jodoformbildenden Körper, H_2S, Merkaptan und endlich Baldriansäureester (wahrscheinlich baldriansaurer Amylester). Das Verhalten des Bac. praepollens den Kohlehydraten gegenüber lehrt, daſs bei eiweiſszersetzenden Bakterien die einfache qualitative Prüfung nicht immer genügt, um in der Kultur den Verbrauch und die Zers. der Kohlehydrate festzustellen, sondern daſs hierüber erst die genaue quantitative Bestimmung der Zersetzungsprodd. Aufschluſs geben kann. Harnstoff wird vom Bac. praepollens schnell zu $(NH_4)_2CO_3$ zerlegt, die Alkalisalze von organischen SS. aber nicht in Carbonate umgewandelt. Nitrit wird von ihm kräftig unter B. von freiem N zerstört, wogegen Nitrate nur in Symbiose mit nitritbildenden Bakterien bis zum N abgebaut werden. Man hat es also hier zum erstenmal mit einer Bakterienart zu thun, die einerseits die für die Landwirtschaft wertvolle Zers. des Harnstoffes unter B. von Ammoncarbonat bewirkt, andererseits aber auch die für die Landwirte unerwünschte Zers. der Nitrite und Nitrate unter Entw. von N veranlaſst. Die B. von Estern ist beim Bac. praepollens auf allen Nährböden sehr stark und wird durch Luftzutritt und den Eiweiſsgehalt begünstigt. Im Gegensatz zu den anderen Esterbildnern bleibt diese Fähigkeit dem Bac. praepoll. im Laufe der Zeit erhalten. In Milch erzeugt er ein sehr angenehmes und reines Aroma. (Arbb. Kais. Ges.-A. **15**. 500—13.) PROSKAUER.

J. **Morgenroth**, *Über den Antikörper des Labenzyms*. Nach der von EHRLICH über die Natur der Toxine und Antitoxine aufgebauten Theorie ist die Einw. der letzteren auf die ersteren eine rein chemische, indem sich die Toxine mit ihren spezifischen Antitoxinen zu einer physiologischen indifferenten chemischen Verb. in gleicher Weise im Tierkörper, wie im Reagensglase vereinigen. Diejenige Atomgruppe des Toxinmoleküls, die in eine bestimmte Gruppe sowohl des Protoplasmamoleküls, als auch des spezifischen Antitoxins eingreift, bezeichnet EHRLICH als *„haptophore“* Seitenkette; die spezifische Giftwirkung selbst beruht aber auf der Ggw. einer weiteren Atomgruppe im Toxinmolekül, der *„toxophoren“* Gruppe. PALTAUF hält die Intervention vitaler Vorgänge bei der Abstumpfung der Toxine durch Antitoxine im Reagensglase nicht für ausgeschlossen. Um derartigen Einwänden die Stütze zu nehmen durch den Nachweis einer Immunitätsrk. in vitro, als deren Indikator ein rein chemischer Vorgang zur Anwendung kommt, der in der Abwesenheit jedweden Protoplasmas verläuft, studierte Vf. die Wirkung des Antilabs auf das Lab. Die Sterilisation des Labs für die zur Beantwortung der Frage notwendigen Immunisierungsverss. wurde durch Zusatz von $^1/_{10}$ n. Jodlsg. und Beseitigung des Jods durch Hyposulfit bewerkstelligt. Immunisierte man Ziegen in der üblichen Weise durch Labinjektionen, so konnte man aus dem Blute dieser Tiere *„Immunserum“* gewinnen, welches, der Kuhmilch zu 2% zugesetzt, diese gegen Lab 1 : 20000 schützte. Es war zur Dicklegung das 200fache der normal wirksamen Labmenge erforderlich. Das Verhältnis des Antilabs im Serum zum Antilab der Milch ist etwa 40 : 1. Der höchste Schutzwert, den das Serum eines der Tiere erreichte, erstreckte sich nur auf 1 : 120000 Lab. Der Antikörper scheint ziemlich labil zu sein. Das Serum nicht vorbehandelter Ziegen zeigte keinen Einfluſs auf die Labgerinnung.

Vf. bespricht den zeitlichen Verlauf der Immunität u. gelangt auf Grund seiner Verss. zu dem Schlusse, daſs auch das Lab eine spezifische „haptophore“ Gruppe besitzt. Da sich nun bei den Toxinen herausgestellt hat, daſs die toxische Wirkung nicht allein an die Existenz einer „haptophoren“ Gruppe, die nur eine Vermittlerrolle spielt, geknüpft ist, sondern daſs die Giftwirkung durch eine besondere Grup-

pierung der Atome hervorgerufen wird, so ist bei der sonstigen Übereinstimmung der Toxine und Enzyme die Annahme nahe gelegt, dafs auch das Fermentmolekül entsprechend gebaut ist und aufser der „haptophoren" Gruppe noch eine *„zymophore"* besitzt, welche die spezifische Fermentwirkung bedingt. Diese Annahme wird durch Verss. von MYERS, die demnächst veröffentlicht werden, gestützt.

Vf. bezeichnet es als nicht aussichtslos, dafs es gelingen dürfte, durch künstliche Eingriffe Derivate des Labs herzustellen, die noch Antikörper zu binden vermögen, jedoch keine Enzymwirkung mehr ausüben. Im frischen Lab ist nur das einheitliche Enzym vorhanden. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **26**. 349—59. 10/10. Inst. f. Serumforsch. u. -prüf. von EHRLICH.) PROSKAUER.

A. Schattenfroh und **R. Grafsberger**, *Weitere Mitteilungen über Buttersäuregärung.* Vff. haben im Anschlufs an ihre früheren Unterss. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **5**. Nr. 7; C. **99**. I. 1249) Käse, Bodenproben, W., Darminhalt von Menschen und Tieren, Mehle, Sauerteig auf die Anwesenheit von Buttersäureerreger geprüft, indem sie behufs Anreicherung dieser Bakterien kleine Mengen der genannten Stoffe in ca. $^1/_2$ l sterilisierte Milch einbrachten, darauf die Milch 10 bis 20 Min. im strömenden Dampfe erhitzten u. schliefslich unter Luftabschlufs bei 37° aufbewahrten. Nach 24—48 Stdn. wurden dann die Erreger aus den vergorenen Milchproben durch anaërobe Kulturen auf Agarplatten isoliert. Auf Grund ihrer Beobachtungen glauben Vff. sagen zu dürfen, dafs die Verhältnisse bei der Buttersäuregärung, wenigstens was den Zucker u. die Stärke betrifft, einfach liegt, indem dieselbe nur durch zwei Bakterienarten hervorgerufen zu werden scheint. Diese letzteren stehen einander wieder so nahe, dafs man sie füglich dergleichen Gattung zurechnen mufs. Zu der einen Art der Buttersäurebacillen, welche Eigenbewegung besitzt und Gelatine nicht verflüssigt, gehört der Buttersäurebac. I von GRUBER, der Bac. saccharobutyr. von KLECKI, das Granulobakter. saccharobutyr. von BEIJERINCK und wahrscheinlich noch mehrere andere. Diese Art haben Vff. in der Marktmilch und in den erwähnten Materialien gefunden, sie ist aber nicht so verbreitet, wie die zweite Art. Der Milchzucker wird von den verschiedenen Stämmen der ersten Art nicht gleich leicht angegriffen: sie bilden aber die nämlichen Gärprodd. Nur hinsichtlich der B. von Butylalkohol unterscheiden sich die Stämme der beweglichen Art.

Die zweite Art der Buttersäurebacillen ist unbeweglich und verflüssigt die Gelatine. Diese Art kommt in zwei Varietäten vor, die bei näherem Studium sich als morphologische Übergänge der einen in die andere Art herausstellten.

Vff. kamen ferner zu dem Ergebnis, dafs es eine reine Buttersäuregärung des Zuckers u. der Stärke (abgesehen vom Milchzucker) vermutlich garnicht giebt, dafs also durch die beweglichen und unbeweglichen Arten der Buttersäureerreger neben Butters. aufser CO_2 u. H stets auch Milchs. gebildet wird; unberücksichtigt bleiben hier die Erreger, welche Laktate zu vergären vermögen. Ebenso wie die Menge des erzeugten A. nicht eine konstante war, ebenso wechselnd war das Mengenverhältnis der bei der Gärung entstandenen Milch- und Butters. Letzteres ist abhängig von der Art des Kohlehydrats; der Milchzucker wird von der beweglichen Art fast ausschliefslich zur Butters. vergoren; auch in Pepton- und Milchzuckernährlsgg. entstehen geringe Mengen nicht flüchtiger S. Die unbewegliche Art zersetzt Milchzucker in Milch zu Butters. u. in geringeren Mengen von d.-Milchs., mitunter auch nur zu Butters.; anders verläuft die Gärung in künstlichen Milchzucker enthaltenden Nährsubstraten, indem hierbei gröfsere Mengen von d.-Milchs., als von Butters. sich bilden. Dextrose, Saccharose, Stärke werden von der beweglichen Art gröfstenteils zu Buttersäure vergoren, u. entsteht auch hierbei Milchs. Von der unbeweglichen Art werden aus den genannten Verbb. gröfsere Mengen d.-Milchs., als Butters. erzeugt. Die unbewegliche Art vergärt noch Galaktose, Maltose, Levulose, nicht aber Cellulose und

Mannit. Wenig angegriffen wird Glycerin, aus dem neben flüchtigen SS. Aldehyde entstehen. Beide Arten koagulieren Caseïn, peptonisieren dasselbe aber nicht. Vff. schlagen vor, beide Arten der Buttersäureerreger, welche Kohlehydrate vergären, als Gattung *Granulobacillus saccharobutyr.* zu bezeichnen, und zwar als *immobilis liquefac.* und *mobilis non liquefac.* (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **5.** 697—702. Hyg. Inst. Wien.) PROSKAUER.

R. Hartleb, *Repräsentiert das Alinitbakterium eine selbständige Art?* Die Ansicht, ob das Alinitbakterium eine selbständige Art bildet, ist durch die Unterss. von STOKLASA (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **4.** 39; C. **98.** I. 789) und LAUCK (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **4.** 290; C. **98.** I. 996) in Frage gestellt. Vergleichende Unterss. nach morphologischer und physiologischer Richtung zeigten, daſs der Bac. subtilis in Nitrat enthaltender Bouillon Nitrit erzeugt, was der Bac. Ellenbachiensis und megatherium nicht thun. Diese beiden letzteren unterscheiden sich wieder dadurch, daſs durchlüftete Kulturen des Bac. Ellenbach. weder Nitrit, noch Ammoniak enthielten, wogegen Bac. megatherium starke Ammoniakentw. bewirkte. Auſser diesen Merkmalen giebt es noch andere, welche schlieſsen lassen, daſs der Bac. Ellenbachiensis weder mit dem Megatherium, noch mit dem Subtilis identisch ist, sondern eine selbständige Art aus der Gruppe der Heubacillen darstellt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **5.** 706—12. 24/10. [8/7.] Breslau.) PROSKAUER.

W. Rullmann, *Der Einfluſs der Laboratoriumsluft bei der Züchtung von Nitrobakterien.* II. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **5.** 212; C. **99.** I. 1250). Unter Abänderung der früher mitgeteilten Versuchsbedingungen konnte Vf. durch eine Reihe weiterer Verss. nachweisen, daſs unter Abschluſs der Laboratoriumsluft in den benutzten Kulturen keine oder nur ganz geringe Nitrit- u. Nitratbildung vorhanden war, wogegen bei Luftzutritt eine solche stattgefunden hatte. Es wurde ferner nachgewiesen, daſs der schwefligen S. keine Rolle bei der Oxydation zukommt, wogegen bei Anwesenheit von geringen Spuren salpetriger S. in der Luft Nitrit und Nitrat erzeugt wurden.

Nach diesen Unterss. bezeichnet Vf. den in früheren Mitteilungen von ihm angeführten nitrifizierenden Einfluſs von Streptothrix odorifera als nicht vorhanden (vgl. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **3.** 228; C. **97.** II. 134). (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **5.** 713—16. 24/10. [4/8.] Hyg. Inst München.) PROSK.

Hjalmar Jensen, *Denitrifikationsbakterien und Zucker. Eine Entgegnung gegen Stutzer und Hartleb* (S. 448). Vf. hat die Verss. von STUTZER und HARTLEB über den Einfluſs der Ggw. von Zucker auf die Denitrifikation wiederholt. Die genannten beiden Forscher haben behauptet, daſs Kohlehydrate, ebensogut wie die Salze organ. SS., den Salpeter zerstörenden Bakterien als Nahrung u. Energiequelle dienen. Vf. kann diese Behauptung nicht bestätigen, obgleich bei seinen Verss. alle Bedingungen, welche eine Denitrifikation unterstützen, vorhanden waren. Wurde 3‰ Salpeter zu der traubenzuckerhaltigen Peptonbouillon zugesetzt, nachdem darin die Kulturen drei Tage lang gewachsen waren, so trat jetzt Denitrifikation ein. Vf. glaubt, daſs man aus den Ergebnissen aller Verss., welche die Genannten und er selbst ausgeführt haben, höchstens den Schluſs ziehen dürfe, daſs in der chemisch nicht genau definierbaren Nährlsg., welche von den Denitrifikationsbakterien gut verwendet werden kann, das ursprüngliche Vorhandensein von KNO_3 dessen Zerstörung verhindere. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **5.** 716—20. 24/10. Landw. Bot. Vers.-Anst. Karlsruhe.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. Beckencamp, *Zur Symmetrie der Krystalle. (Achte Mitteilung.)* Vf. untersucht 1. das chemische und elektrische Verhalten des Quarzes (namentlich dessen Löslichkeit, bezw. Ätzfiguren), 2. den Aragonit von Aragonien nach den nämlichen Gesichtspunkten, 3. den Einfluſs fremder Beimengungen auf die Ätzfiguren u. kommt in dem 4., den statischen u. kinetischen Strukturtheorien gewidmeten Kapitel zu folgendem Resultat: „Infolge der elektrischen Polarität besitzt die Molekülgruppe stets den geringsten Symmetriegrad innerhalb des Systems, das (zusammengesetzte) Raumgitter den höchsten. Indem die einfachen Partikeln mehr oder weniger homogene Ergänzungszwillinge bilden, und unter Berücksichtigung des Prinzips, daſs gleichwertige Richtungen hierbei auch gleiche Änderungen erfahren müssen, entstehen diejenigen Klassen, welche zwischen der Symmetrie der Molekülgruppe, bezüglich der einfachen Partikel, und der Symmetrie des Gitters liegen. Leitete man bis vor kurzem gewöhnlich analytisch aus der haloedrischen Gruppe eines Systems die übrigen ab, so baut sich nach dieser Theorie die höhere Klasse des Systems synthetisch aus der niedrigsten auf.“ (Z. Krystall. **32**. 9—48. Würzburg.) Hazard.

S. L. Penfield und **C. H. Warren**, *Über die chemische Zusammensetzung des Parisits und über ein neues Vorkommen desselben im Ravalli County, Montana.* (Am. J. Science, Silliman [4] **8**. 21—24; Z. Krystall. **32**. 4—8. — C. **99**. II. 401.) Hazard.

J. E. Wolff, *Über Hardystonit, ein neues Kalkzinksilikat von Franklin Furnace, New-Jersey.* Das weiſse Mineral fand sich vergesellschaftet mit grünem u. rötlichem Willemit, rötlichem Rhodonit und viel Franklinit 900 Fuſs tief nahe dem liegenden krystallinischen Kalk in der neuen Zinkgrube zu North Mine Hill. Calcit wurde durch Thoulet'sche Lsg., Franklinit und Rhodonit durch den Elektromagnet entfernt. Aus der sichersten Analyse 1. ergeben sich nach Weglassung des Fe_2O_3, sowie des Glühverlustes und Berechnung auf 100 die Werte unter 2. 3. und 4. geben die Molekularverhältnisse, woraus folgt: (Zn, Mn)O : (Ca, Mg)O : SiO_2 = 1 : 2 : 2, dabei Mn : Zn, resp. Mg : Ca = 1 : 15. Die Formel ist daher $(Zn, Mn)(Ca, Mg)_2Si_2O_7$ oder $ZnCa_2Si_2O_7$. Der zweiten Formel würden die Werte unter 5., der ersten die unter 6. entsprechen:

	SiO_2	ZnO	MnO	CaO	MgO	Fe_2O_3	Glühverl.	Summe
1.	38,10	24,30	1,50	33,85	1,62	0,57	0,52	100,46
2.	38,34	24,45	1,50	34,07	1,62	—	—	100,00
3.	0,639	0,302	0,021	0,608	0,040	—	—	—
4.	0,639	0,323		0,648		—	—	—
5.	38,34	25,88	—	35,78	—	—	—	100,00
6.	38,66	24,47	1,43	33,83	1,61	—	—	100,00.

Krystallbegrenzung fehlt. Durch Schliffe wurde das tetragonale System, gute basale und deutliche prismatische Spaltbarkeit festgestellt. D. 3,397, bezw. 3,395. Härte zwischen 3 und 4. Farblos bis weiſs, durchsichtig, glasglänzend. Schmilzt in in der Pinzette schwer zu trübem Glas, zeigt dabei intensive Kalkflamme, stärker nach Befeuchtung mit HCl, und unterscheidet sich hierdurch, sowie durch die negative Doppelbrechung u. die Härte vom Willemit. Auf der Kohle glüht das Pulver stark und liefert einen starken ZnO-Beschlag. Im System steht das Mineral wohl dem Ganomalit nahe, mag aber vielleicht auch genetische Beziehungen zum Klinoëdrit ($H_2CaZnSiO_5$) der nämlichen Gruben besitzen. (Z. Krystall. **32**. 1—3. Cambridge, Mass.) Hazard.

K. Glinka, *Zur Frage der Aluminiumhydrosilikate und Thone.* Vf. untersuchte die posttertiären, u. zwar vorzugsweise die glaciären Thone des Gouverments Pskow. Die Meinung, die schlammigen Teilchen der Thone beständen besonders aus sekundären Mineralien (Zeolithen), ist sehr verbreitet, dem gegenüber konnte Vf. schon früher feststellen, daſs das Skelett seiner glaciären Thone aus primären Mineralien besteht, und vermuten, daſs dasselbe auch bei dem Schlamm der Fall sei, da letzterer sich von jenem qualitativ besonders durch einen Kaolinitgehalt unterscheidet. Zunächst wurde konstatiert, daſs jeder Kaolin primäre Mineralien (Quarz, Orthoklas, Rutil, Muskovit, Zirkon etc.) enthält, und zwar selbst dann, wenn seine Zus. der theoretischen des Kaolinits nahe steht. Stets enthielten die Kaoline auch Aluminiumhydroxyde (Diaspor, öfter aber Beauxit). Durch die Bauschanalyse läſst sich die Ggw. des letzteren nicht erweisen, da Kaolin mit einem Teil Beauxit auf zwei Teile Quarz die Zus. des normalen Kaolinits hat, glüht man aber Kaolin $^1/_2$ Stunde über dem Müncke-Brenner und kocht dann mit 33%ig. Kalilauge, so geht in das Filtrat bei zweimaliger Behandlung fast die ganze SiO_2 und wenig Al_2O_3 über. Bei ungeglühtem Kaolin ist das Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$ im Filtrat fast das normale (1 : 1,9 oder 1 : 1,8 etc.), bei geglühtem hingegen steigt es auf 1 : 8. Es erklärt sich dies dadurch, daſs beim Glühen Kaolinit unter Abspaltung von SiO_2 zu Dumortierit und der stets vorhandene Quarz zu Tridymit oder amorpher Kiesels., demnach in Kalilauge leichter l. wird; die Aluminiumhydroxyde (besonders Beauxit) nach dem Glühen sich in Kalilauge aber fast viermal weniger lösen, als vorher. Aus den sedimentären Thonen löste Vf. durch dieselbe 33%ige Kalilauge den Kaolinit und aus dem Rückstand mit 5%ig. HCl die Eisenhydrate. Vorher wurden die im Skelett nachgewiesenen Silikate derselben Prozedur unterzogen. Orthoklas und Hornblende reagierten nach schwachem Glühen sehr wenig mit Kalilauge und 5%ig. HCl, Granat aber wurde dann sehr leicht durch die 5%ig. HCl zers. und hinterlieſs schlieſslich einen Rückstand von $(Mg,Fe)_3Al_2Si_3O_{12}$. Zeolithe lösen sich in Kalilauge relativ leicht, ihre Al_2O_3 und SiO_2 gehen in demselben Verhältnis in die Lsg., wie sie sich im Mineral befinden. Ist der Zeolith kalkhaltig, so fällt erst $Ca(HO)_2$ aus, welches in Carbonat übergeht und alsdann leicht durch HCl entfernt wird. Bedeutende Zeolithmengen in den Thonen könnten der Beobachtung bei der Behandlung mit 33%ig. Kalilauge und 5%ig. HCl nicht entgehen. Es ergab sich nun, daſs auch die thonigen Teile von weniger als 0,005 mm Durchmesser nicht mehr als 30—35% Kaolinit enthalten. Zweimalige Behandlung mit 5%iger HCl löst, nach Entfernen des Kaolinits, MgO und FeO ganz, ebenso die Eisenhydroxyde, der Rückstand enthält fast das gesamte durch die Bauschanalyse ermittelte Kalium. Im Rückstand sind ferner Quarz, Orthoklas, Rutil, Zirkon, Turmalin (als einziger MgO-Träger) vorhanden, zugleich offenbart sich unter den schlammigen Teilchen die Ggw. von freien Aluminiumhydroxyden. Nach alledem unterscheidet sich der Schlamm mineralisch vom Skelett folgendermaſsen: 1. enthält er eine gewisse Menge Kaolinit, 2. spielt Granat unter seinen, schweren Mineralien eine Hauptrolle (im Skelett dominiert Hornblende), 3. enthält er mehr Orthoklas, weniger Quarz und endlich 4. freie Aluminiumhydroxyde. — Bezüglich des Pyrophyllits konnte Vf. konstatieren, daſs er in Kalilauge schwerer l. ist, als Kaolinit (im Filtrat $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 4$). Scheinbar wird durch Glühen auch bei ihm freie Kiesels. abgespalten (wahrscheinlich erst in höherer Temperatur), sicher erhöht das Glühen die Löslichkeit in Kalilauge. Bei allen Auflösungsversuchen der Aluminiumsilikate in Kalilauge entstand, wenn das Filtrat mit HCl neutralisiert wurde, ein Rückstand, es lieſs sich konstatieren, daſs derselbe bei verschiedenen Verhältnissen von Al_2O_3 und SiO_2 immer aus Silikat von der Zus. $K_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2H_2O$, also aus neutralem Salz der Orthokiesels. bestand. Zu diesem Silikat tritt gewöhnlich Kieselsäurehydrat, und zwar um so mehr, je mehr im Filtrat SiO_2 vor Al_2O_3 vorherrscht. $Al_2O_3 : K_2O$ ist immer beständig, und zwar gleich 1 : 1. Enthält das

Filtrat einen grofsen Überschufs von SiO_2, so fällt mit Kalisilikat schon viel freies Kieselsäurehydrat aus. Bei den Verss. von LEMBERG und THUGUTT, in denen Ätzkali oder Ätznatron mit verschiedenen Silikaten reagierten, fanden die Rkk. des Auflösens und Ausfallens aus übersättigten Lsgg. statt, demnach haben sich je nach Temperatur und Druck Salze der Ortho- oder Metakiesels. gebildet, die nach vorstehendem keinen Schlufs auf die chemische Konstitution des zu prüfenden Silikats gestatten. Da Kalium- oder Natriumcarbonat auch Aluminiumsilikate lösen können, so führt die Behandlung der Silikate mit denselben wesentlich zu gleichen Rkk. (Auszug aus: Mémoires de l'Institut agronomique et forestier à Nowo-Alexandria (Gouv. Lublin) **12**. Livr. 2. 41—84; Z. Krystall. **32**. 79—81.) HAZARD.

L. Brugnatelli, *Über ein alpines Vorkommen von Chrysoberyll.* Das Mineral fand sich als Übergemengteil eines sehr quarzreichen Pegmatits, begleitet von rotbraunem, derbem Granat im Veltlin in der Gegend von Sondalo und bildete teils breite, dünne Lamellen, teils gut ausgebildete Krystalle. Letztere sind immer dünntafelförmig nach {100} und zeigen die bekannte schwalbenschwanzförmige Zwillingsbildung. Oberfläche rauh, wenig durchsichtig bis undurchsichtig, gelblichgrün bis schmutzig olivengrün. Das Vorkommnis erinnert sehr an das von Marschendorf, letzteres wird von Beryll begleitet, während im Veltlin statt dessen reichlicher Biotit beigesellt ist. (Z. Krystall. **32**. 81—82. Pavia.) HAZARD.

Rudolf Wischin, *Die cyklischen Polymethylene des Erdöls.* Vf. legt dar, wie sich die Kenntnis der Zus. des russischen Erdöls in theoretischer Beziehung entwickelt hat, und in welchem Stadium sie sich zur Zeit befindet. Es folgt eine umfangreiche Zusammenstellung der die Naphthene C_nH_{2n}, Naphthylene C_nH_{2n-2}, Terpene C_nH_{2n-4}, Naphthenss. $C_nH_{2n-2}O_2$ behandelnden Arbeiten mit einem ausführlichen Litteraturnachweise. (Chem.-Ztg. **23**. 916—26. 28/10. Baku.) WOY.

Broockmann, *Über die in Steinkohlen eingeschlossenen Gase.* Vf. bespricht zunächst die Arbeiten von E. v. MEYER (J. pr. Chem. [2] **4**. 42; **5**. 407 und 416; **6**. 389; C. **71**. 515; **72**. 481 und 482; **73**. 383), W. J. THOMAS (J. Chem. Soc. London [2] **13**. 793; Chem. News **33**. 218; C. **76**. 82 und 578) und BEDSON (Transact. of the federat. Instit. of Mining Engineers **1894**; Colliery Manager **1895**) über diesen Gegenstand — E. v. MEYER fand im Maximum beim Erhitzen von 100 g Kohle auf 100° 238, THOMAS 600 u. BEDSON 818 ccm Gas — und schliefst aus dem Umstand, dafs diese drei Chemiker bei ihren App. Kautschuk zur Anwendung brachten, dafs sie nicht reine, in den Kohlen eingeschlossene Gase, sondern atmosphärische Luft, aus welcher die Kohle einen gröfseren oder kleineren Teil O absorbiert hatte, und welche mehr oder weniger durch eingeschlossene Gase und Prodd. der Erhitzung der Kohle verunreinigt war, erhalten und untersucht hatten. Um möglichst reine Gase aus den Kohlen zu gewinnen, hat Vf. an eine SPRENGELL'sche Luftpumpe ein Glasgefäfs, welches zur Aufnahme der Kohle dient, anblasen lassen, und, um die adhärierende Luft der inneren Glaswandungen u. die der Kohlen möglichst zu entfernen, den App. drei Tage lang unter öfterer Erneuerung des Vakuums stehen lassen. Erst dann wurden die Kohlen (je 100 g von 2—4 mm Durchmesser Korngröfse) im Wasserbade auf 100° erhitzt, die Gase abgepumpt u. über Hg aufgefangen. Die erhaltenen Gasmengen können bei dieser Arbeitsweise nur als Minima aufgefafst werden. Vf. gewann auf diese Weise aus sechs verschiedenen westfälischen Kohlen (1—6) 87, 50, 100, 10, 150, 7 ccm, aus einer englischen Kohle (7) 70 ccm, aus einer Saarkohle (8) 100 ccm, aus zwei oberschlesischen Kohlen (9 u. 10) 30 u. 20 ccm, aus einer bückeburger Wälderkohle (11) 90 ccm und aus einer Braunkohle von Habichtswald (12) 50 ccm eingeschlossene Gase. Die Zus. dieser Gase war die folgende (C_xH_y bedeutet höhere KW-stoffe):

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
CH_4	96	75	94	12	87	60	94	84	—	—	94	—%
CO_2	2	22	6	21	13	40	3	16	60	32	3	91 „
N	2	3	—	67	—	—	—	—	30	61	3	— „
O	—	—	—	—	—	—	—	—	5	3	—	— „
C_xH_y	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	— „
CO	—	—	—	—	—	—	—	—	5	4	—	9 „

Vf. hat weiter durch direkte Verss. — 0,5 g Kohle wurde in zugeschmolzenen Röhrchen von etwa 60—70 ccm Inhalt auf 160—200° erhitzt — konstatiert, dafs beim Erhitzen von Kohle in Ggw. von Luft der O vollständig absorbiert wird, und die übrigbleibende Luft fast aus reinem N, gemischt mit geringen Mengen CO_2 und unbestimmbaren Prodd. der Erhitzung, besteht. Im Anschlufs an seine Verss. erörtert Vf. die Frage der Erklärung einer Kohlenstaubexplosion. (J. f. Gasbel. **42**. 764—68. 4/11. Bochum.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, *Der Linde'sche Laboratoriumsapparat zur Verflüssigung von Luft.* Der Artikel enthält eine Widerlegung der Ausführungen von O. MÜLLER (S. 543), dessen Anschauungen nicht geteilt werden. Die Gesellschaft wird sehr gern jeden Vorschlag zur Verbesserung des sicher noch unvollkommenen App. prüfen, kann aber in den Abänderungsvorschlägen MÜLLER's keine Vorteile erblicken, da dieselben ärgere Mifsstände herbeiführen, als diejenigen sind, welche beseitigt werden sollen. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1055—58. 31/10. München. Ges. für LINDE's Eismaschinen. Abtlg. B.: Gasverflüssigung.) HESSE.

F. Malméjac, *Vergleichende Untersuchungen über einige schnelle Vorgänge bei der Reinigung von Wasser.* In vorliegender Abhandlung bespricht Vf. die Reinigung der WW. durch mehr mechanisch, als chemisch wirkende Zusätze, während er die chemisch wirkenden Methoden später behandeln will. Zu den ersteren rechnet er Alaun u. Eisenchlorid in den von BABES, WERNER, ALMEN u. MANGET angegebenen Mengenverhältnissen. Die angewandten Mittel vermindern nicht die hydrotimetrischen Grade. Die mit Eisenchlorid arbeitenden Verff. vermindern den Gehalt des W. an organ. Stoffen um ca. 60%, während die Alaunverff. (von WERNER u. BABES) davon nur 33, resp. 25% entfernen. Am schnellsten wirkt das Verf. WERNER (6,25‰ Alaun und 0,10‰ Na_2CO_3), am langsamsten das von BABES (0,25‰ Alaun). Alle Verf. verringern den Keimgehalt des W., und zwar die Alaun verwendenden mehr, als das Fe_2Cl_6. (J. Pharm. Chim. [6] **10**. 344—47.) PROSKAUER.

H. Le Chatelier, *Über die egyptischen Töpferwaren.* Vf. berichtet über mikroskopische und chemische Unterss. der egyptischen Töpferwaren (kleine Statuen), insbesondere über die blaue Glasur derselben. Dieselbe zeigt trotz der unvermeidlichen ungleichen Stärke stets denselben gleichförmig blauen Ton. Diese Glasur ist nicht durchsichtig, sondern nur durchscheinend, so wie gefärbtes Porzellan. Aus der mikroskopischen Unters. ergiebt sich, dafs diese Glasuren aus Quarzsand u. blauem Glas bestehen. Man kann eine solche Glasur herstellen, wenn man gleiche Gewichte Quarzsand und blaues Glas von der Zus. $4SiO_2 \cdot 0{,}33CuO \cdot 0{,}67Na_2O$ mischt. Erhitzt man diese Glasur auf 1000°, so ist sie vollständig matt. Man macht sie glänzend, indem man sie mit Na_2CO_3 einige Augenblicke auf 800° erhitzt. Ein zu lange fortgesetztes und ein zu hohes Erhitzen bewirkt, dafs der Glanz wieder verschwindet. Die Glasur der egyptischen Statuen verhält sich ebenso. — Vf. legt der Akademie

eine kleine Statue vor, deren Masse aus 5 Tln. Thon und 95 Tln. gemahlenem Sand und deren Glasur aus 20% Sand und 80% des blauen Glases besteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 477—80. [18/9.*].) HESSE.

Roberto Fernandez, *Der Patioprozeſs in Guanajuata in Mexiko*. Dem Prozeſs werden hauptsächlich Erze unterworfen, die das Silber in Form von Schwefelsilber enthalten. Die Erze werden feucht mit Kupfervitriol, Kochsalz u. Quecksilber versetzt und in einem gut gepflasterten Hofe durch das Treten von Maultieren mit den Zuschlägen vermischt. Das Silberamalgam wird destilliert. Es sollen nach der Angabe des Vf.'s für 1 kg Silber nur 1,116 kg Quecksilber verbraucht werden, was, abgesehen von einem relativ kleinen mechanischen Verlust, nur dem chemischen Verbrauch von 1 Atom Quecksilber auf 2 Atome Silber entspricht. Das deutet der Vf. dahin, daſs das Kupfersulfat mit dem Kochsalz Cuprichlorid giebt, und daſs dieses mit dem Silbersulfid Silbersubchlorid, Ag_2Cl, Schwefelkupfer u. Schwefel gebe:

$$CuCl_2 + 2Ag_2S = 2Ag_2Cl + CuS + S.$$

Das Silbersubchlorür soll sich in der Kochsalzlsg. auflösen u. durch das Quecksilber reduziert werden:

$$Ag_2Cl + Hg = HgCl + 2Ag.$$

Der Referent, **Gustav Kroupa**, macht auf die Unwahrscheinlichkeit dieser Angaben und auf die Irrationalität des Prozesses aufmerksam. (Transact of the Amer. Inst. of Min. Eng. Februar; Österr. Z. Berg-Hütt. **47**. 516—19.) BODLÄNDER.

P. V. Gladkov, *Über die Eigenschaft von Pyrit, aus Goldlösungen Gold niederzuschlagen*. Filtriert man eine Lsg. von Goldchlorid durch eine Schicht von Schwefelkies, der etwas Kupferkies enthält, so wird das Gold vollständig gefällt, während die Lsg. nur Kupfer enthält. Ist der Gehalt des Pyrits an Kupferkies minimal, so geht an Stelle des ausgefällten Goldes auch Eisen in Lsg. Die Reduktion der Goldlsg. wird durch die Sulfide selbst verursacht, nicht etwa durch Ferrosulfat, daſs bei deren Verwitterung sich bildet. Das folgt daraus, daſs auch eine mit 1%iger Salzs. ausgewaschene Pyritschicht das Gold niederschlägt. Das Gold wird nicht als Sulfid, sondern als Metall gefällt, was der Vf. daraus folgert, daſs es sich durch Schütteln der mit der Goldlsg. behandelten Kiese mit Quecksilber amalgamieren läſst. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **58**. 497—98.) BODLÄNDER.

A. Herzfeld, *Das Melasseentzuckerungsverfahren mittels Bariumhydroxysulfids in Euskirchen*. Vf. gab bereits früher (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1897**. 549; C. **97**. II. 929) eine Beschreibung des Verf. und beschreibt jetzt auf Grund einer erneuten Besichtigung den mechanischen Teil genauer. Zur Herstellung des BaS wird die Steinkohle gleichzeitig mit dem Schwerspat in einem Steinbrecher in nuſsgroſse Stücke gebrochen und das Gemisch aus Spat und Kohle in einer Griffinmühle zu staubfeinem Pulver gemahlen. Die Chargen werden in Flammöfen mit Generatorfeuerung zu BaS reduziert. Die tiefbraun gefärbte, stückig u. hart gebrannte Rohschmelze hat folgende Zus.: 80,1 BaS; 3,9 Kohle; 8,3 $BaCO_3$; 7,4 $BaSO_4$ + SiO_2. Die Rohschmelze wird in einer Anzahl von Kästen systematisch ausgelaugt. Die Lauge soll einen Gehalt von 40—45% BaOHSH haben. Der ausgelaugte Rückstand hat noch 1—2% BaS und besteht im übrigen der Hauptsache nach aus den Gangarten des Schwerspats und der Kohle. Bei der Fällung kommen auf 1 Teil Zucker 2 Teile Bariumhydroxysulfidlauge. Nach beendeter Fällung wird das Saccharat mittels Pumpe unter 3—4 Atm. Druck in die Saccharatfilterpressen gedrückt und bei gleichem Druck ausgewaschen. Das Saccharat hat ca. 30% Zucker. Von den Pressen gelangt dasselbe in einen Zerreiber, in welchem es mit dem Absüſswasser der Saft-

carbonatfilterpressen zu einem dicken Brei angemaischt wird. Von hier fließt dasselbe in die mit Rührwerk versehenen Saturationspfannen. Saturiert wird in der Kälte mit Kalkofenkohlens. oder Kesselgasen, und zwar so weit, bis eine Probe mit Bleiessig eine weiße Fällung ergiebt. Alsdann wird aufgekocht, und der $BaCO_3$ in Filterpressen von dem ca. 20° Brix schweren Zuckersafte getrennt. Letzterer wird nun mit wenig Ätzkalk alkal. gemacht und durch nachfolgende Saturation auf eine Phenolphtaleïn-Alkalität von 0,010 % CaO gebracht. Der von dem ausgefällten $CaCO_3$ in Filterpressen befreite Dünnsaft wird, wie gewöhnlich, weiter verarbeitet. Die vom Saccharat in die Filterpressen abfließende Urlauge besteht aus Bariumsulfhydrat, sowie Schlempelauge u. enthält ca. 3,5 % $Ba(OH)_2$ u. 21,5 % $Ba(SH)_2$. Auf 100 kg Melasse erhält man ca. 140 l Urlauge von 50—55° Brix. In einer Batterie von cylindrischen, aufrecht stehenden Gefäßen durchstreicht Kalkofenkohlens. die Urlauge, wobei H_2S entsteht, der als Gas entweicht, und $BaCO_3$, welcher in der Schlempelauge verbleibt. Die Batterie steht infolge der für die CO_2 zu überwindenden Flüssigkeitssäule unter einem Drucke von 2—2½ Atm. Nach Abscheidung des $BaCO_3$ in Filterpressen wird die 16—18° Brix schwere Schlempelauge zur Verhütung von lästigem Schäumen beim späteren Verdampfen mit wenig Ätzkalk alkal. gemacht u. bis zu einer minimalen Phenolphtaleïn-Alkalität mit CO_2 aussaturiert. Die bis zu 65° Brix eingedampfte Schlempelauge wird im Schlempeofen zu Schlempekohle verbrannt. Die Qualität der letzteren ist besser wie die nach anderen Verff. gewonnene. Der bei der Saturierung der Urlauge erhaltene H_2S wird zunächst in einem Gasometer gesammelt, von hier in eine Zündkammer geleitet u. zu SO_2 verbrannt. Letztere wird durch zwei hintereinander geschaltete, geschlossene Absorptionsmaischen von einem Retourdampfexhaustor gesaugt. Die Absorptionsgefäße sind mit dem angemaischten kohlensauren Barytschlamm gefüllt. Der schwefligsaure Barytschlamm wird in einer Filterpresse von dem schwachsauren W. abgepreßt und geht von hier direkt naß zur Mischmaschine, um zu BaS reduziert zu werden. Im Betriebe sind die Schwefelverluste etwas größer als die Barytverluste. Der Überschuß von $BaCO_3$ wird in calciniertem Zustande zur Darst. von Barytsalzen verwendet. Auf 100 kg Melasse werden 34,4 kg Schwerspat verbraucht und 7,1 kg $BaCO_3$ gewonnen. Der hergestellte Zucker hat die Farbe eines hellen Kernzuckers I. Produkt ohne einen Stich ins Graue, jedoch haftet ihm ebenso wie der Füllmasse ein eigentümlich erdiger Geschmack an. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1899**. 842—49.) HAEFCKE.

W. Fresenius und **L. Grünhut**, *Beiträge zur Kenntnis der Tresterweine.* Die Erkennung von Tresterweinverschnitten und reinen Tresterweinen ist angesichts des § 4 des Weingesetzes von großer Bedeutung, ist aber von der Weinchemie noch nicht gesichert, welche in diesem Punkte des weiteren Ausbaues und der Vertiefung bedarf. Einen neuen Anhalt zur Charakterisierung von Tresterweinen glauben Vff. gefunden zu haben in dem Verhältnis der Weinsteins. zur Gesamtalkalität der Asche u. zur Alkalität des in W. l. Anteils derselben. Zur Bestimmung dient die Methode HALENKE-MÖSLINGER, die neuerdings von KULISCH, KOHLMANN und HÖPPNER (Z. f. angew. Ch. **1898**. 1143. **1899**. 6; C. **99**. I. 385) unberechtigt angegriffen worden ist, namentlich was die Bedenken hinsichtlich der Lösungsweise der Alkalicarbonate betrifft.

Die Berechnungsweise der amtlichen Anweisung läßt sich dagegen in der That einfacher gestalten. Vff. geben hierfür folgende Formeln: A sei die korrigierte Alkalität der in Form von Weinstein abgeschiedenen Gesamtweinsteinsäure. Die Korrektur wird erhalten, wenn man dem vierten Teil der bei der Titration des abgeschiedenen Weinsteins verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_4$ n. NaOH 0,15 ($= {}^{0,6}/_4$) hinzuzählt. G sei die Alkalität der Gesamtasche, W die Alkalität des wasserl. Teiles der Asche von 100 ccm Wein, alles ausgedrückt in Kubikzentimeter Normalalkali. Es ist alsdann:

	A > G	A > W. ≧ G	A ≦ W.
Gesamtweinsteinsäure	0,15 A	0,15 A	0,15 A
Weinstein	0,18813 W.	0,18813 W.	0,18813 A.
Weinsteins., gebunden an alkal. Erden	0,15 (G—W)	0,15 (A—W)	0
Freie Weinsteinsäure	0,15 (A—G)	0	0

Als Zahlenmaterial für die folgenden Ausführungen dienen teils eigene Analysen, teils solche von Barth an elsässer und lothringer Mosten und Weinen zum Zwecke der Weinstatistik ausgeführt. Die zerstreut veröffentlichten Analysen werden zusammengestellt. Die Betrachtung dieses Zahlenmaterials ergiebt, daſs Naturweiſsweine in der überwiegenden Mehrzahl merkliche Mengen Weinsteins. an alkal. Erden gebunden enthalten, meist etwa 0,1 g in 100 ccm. Das gilt auch für kleine, extraktarme Weine, die sich der Grenzzahl 1,5 g Extrakt sehr nähern. Unter den 1898er Weinen dagegen zeigen einige Rheingauweine einen wesentlich geringeren Anteil an alkal. Erden gebunden, bei diesen ist gleichzeitig die Gesamtmenge der Weinsteins. auffallend gering, eine weitere Abnormiät des 1898er Jahrganges.

Dagegen findet sich in Tresterweinen in der Regel die Weinsteins. nur in Form von Weinstein, wie an eigenen, wie Barth'schen Analysen von Tresterweinen demonstriert wird. Auszunehmen ist der Fall, daſs die Herstellung der Tresterweine unter Zusatz freien Weinsteins. erfolgt ist, weil hierdurch die Bindungsverhältnisse wesentlich verschoben werden. Auch für Rotweine gilt die Beobachtung nicht, weil solche infolge ihrer Bereitungsweise schon an und für sich gewisse, den Tresterweinen ähnliche Eigenschaften haben. Vff. wollen ihre Beobachtung zunächst nur in dem Sinne verstanden wissen, daſs sie als weiteres Kriterium neben anderen dienen soll. Bei Verschnitten mit Tresterweinen würde eine erhebliche Herabsetzung der an alkal. Erden gebundenen Menge der Weinsteins., also erheblich unter 0,1 g, ebenfalls als belastendes Verdachtsmoment Beachtung verdienen.

Bei den vorliegenden Analysen von Tresterweinen übersteigt das Verhältnis von A.: Glycerin in allen Fällen die Grenze 7 : 100 und ist meist 10 : 100. Grünhut hat früher als ein wesentliches Kennzeichen der Tresterweine hingestellt, daſs der totale Extraktrest, d. i. die Differenz zwischen zuckerfreiem Extrakt und der Summe der nichtflüchtigen S., Glycerin und Mineralstoffen unter 0,35 g in 100 ccm ginge. Diese Beurteilungsnorm kann in dieser Allgemeinheit nicht mehr aufrecht erhalten werden und wird eingeschränkt. Weiter führen Vff. eine neue Zahl in die Weinanalyse ein, den **Alkalitätsfaktor**, der die Beziehungen erkennen lassen soll, die zwischen dem Aschengehalte und der Alkalität der Asche eines Weines bestehen.

$$\text{Alkalitätsfaktor} = \frac{\text{Gesamtalkalität} \times 0{,}1}{\text{Mineralstoffgehalt}}$$

Dieser Alkalitätsfaktor wird künstlich verändert durch Zusatz organischer SS. und durch wiederholtes starkes Schwefeln. Ersterer bewirkt eine Erhöhung, letztere Erniedrigung des Faktors. Bei normal bereiteten und normal geschwefelten Weinen ist der Alkalitätsfaktor meist 0,8—1,0. Weine mit erheblich erniedrigtem Faktor dürften überschwefelt, bei erheblich erhöhtem Faktor mit organischen SS. versetzt sein. Bei der Zuziehung des Säurerestes nach Möslinger zur Weinbeurteilung ist die Prüfung auf Zusatz organischer SS. erforderlich. Die Bestimmung des Alkalitätsfaktors wird hierbei die Rolle einer Vorprüfung übernehmen können.

Weiter werden meist als charakteristische Merkmale für Tresterweine genannt: ein relativ hoher Mineralstoffgehalt, der den zehnten Teil des gesamten Extraktes wesentlich übersteigt, sowie ein hoher Gerbstoffgehalt. Wo beide Merkmale zusammentreffen, lässt sich bereits auf sie allein ein ziemlich begründeter Verdacht auf Tresterwein erheben. Relativ hohe Mineralstoffgehalte kommen aber in gewissen Weinbaugebieten in einzelnen Jahrgängen regelmäfsig auch bei Naturweinen vor, sie können ferner durch fehlerhafte oder unvorsichtige Kellerbehandlung hervorgerufen sein. Andererseits kommen Tresterweine vor, die in ihrer Asche wenig oder gar nicht von normalen Naturweinen abweichen. Ähnlich unsicher ist auch die Benutzung des Gerbstoffgehaltes. Nimmt man 0,03 g in 100 ccm als die Grenze des Gerbstoffgehaltes normal bereiteter Weifsweine an, so finden sich wiederum Tresterweine, die unter dieser Grenze bleiben, ihr allerdings alsdann sehr nahe kommen u. sich hierdurch verdächtig machen. Die Rotweintrester sind dagegen gerbstoffärmer, als die normalen Prodd. Hierin bestätigt sich die Behauptung von Girard (C. r. d. l'Acad. des sciences **95**. 227), deren Richtigkeit von Spaeth und Thiel (Z. f. angew. Ch. **1896**. 724; C. **97**. I. 138) mit Unrecht in Frage gestellt worden ist. Für Rotweine entfällt aber die Möglichkeit, eine untere Grenze für den Gerbstoffgehalt natürlicher Weine aufzustellen, abgesehen von den Folgen wiederholter Schönung mit Hausenblase, damit auch die Möglichkeit, den Gerbstoffgehalt in diesem Sinne zur Erkennung der Tresterweine heranzuziehen.

Barth hat dagegen den Gerbstoffgehalt in einer anderen Weise zur Beurteilung herangezogen (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **2**. 106; C. **99**. I. 550) und ihn zum Gesamtextrakt in Beziehung gesetzt, indem er argumentiert, dafs bei jeder Weinbereitung, mit welcher ein Auslaugen von Tresterbestandteilen verknüpft ist, eine entsprechende, mit dem Gerbstoffgehalt korrespondierende Extrakterhöhung verbunden sein müsse. Er verlangt, dafs die Extrakterhöhung infolge der Tresterauslaugung etwa dem fünffachen Betrage des Gerbstoffgehaltes entspricht. Unter Benutzung der Rotweinanalysen von Neubauer, in dessen „Studien über den Rotwein", fanden Vff. diese Forderung bestätigt bei rheinischen und rheinhessischen Rotweinen, nicht dagegen bei französischen Rotweinen und Ahrweinen. Dem Barth'schen Faktor 5 kommt somit keine allgemeine Gültigkeit zu, wiewohl erst durch vergleichende Unterss. erwiesen werden mufs, ob die Bestimmungsweise des Gerbstoffs nach Barth und nach Neubauer-Löwenthal zu gleichen Resultaten führen.

Was schliefslich die von Möslinger als „Säurerest" eingeführte Zahl betrifft, so ist diese sonst so wertvolle Zahl gerade für Erkennung von Tresterweinen nur in beschränktem Umfange verwendbar. Es giebt dünne Tresterweine, welche die Möslinger'sche Grenzzahl des Säurerestes von 0,28 g in 100 ccm nicht unerheblich übersteigen. Bei Weinen mit mehr als 1,70 g Extrakt in 100 ccm ist die Zahl nach Möslinger's eigener Angabe zur Beurteilung überhaupt nicht mehr heranzuziehen.

Im Anschlufs hieran veröffentlichen Vff. die Analyse der Asche eines selbst bereiteten Tresterweines, sowie ausführliche Analysen dreier Rosinenweine (Z. anal. Ch. **38**. 472—512. August. Chem. Lab. Fresenius zu Wiesbaden.) Woy.

P. N. Raikow, *Über das Vorkommen von chlorhaltigen organischen Verbindungen im Kottonöl und die Nichtexistenz von schwefelhaltigen Verbindungen in demselben.* Vf. hat in Kottonöl durch seine Rk. mit Phloroglucin-Vanillin-Gemisch (Chem.-Ztg. **22**. 20 und 377; C. **98**. I. 415 und 1312) die charakteristische Rotfärbung erhalten und als neuen Beweis für das Vorhandensein von Schwefelverbb. im Kottonöl betrachtet. Weitere Unterss. haben jedoch ergeben, dafs die Rotfärbung nicht durch Schwefel-, sondern Chlorverbb. hervorgerufen wird. Letztere sind in einfacher Weise dadurch nachzuweisen, dafs man das zu prüfende Öl aus einem Rohrlämpchen in einem mit W. oder besser KOH benetzten und öfters gedrehten Becherglase, das

fast wagerecht gehalten wird, verbrennen läfst. Je nach der Menge des vorhandenen Chlors genügt es, die Flamme einige Sekunden oder Minuten fortbrennen zu lassen. In der Fl. wird das Chlor durch Silber nachgewiesen.

Das Ergebnis steht im Widerspruch zur Angabe von DUPONT (Bull. Soc. Chim. Paris **13**. 696; C. **95**. II. 385), der aus Kottonöl eine schwefelhaltige organische Verb. isoliert hat. Bei der Nachprüfung von dessen Arbeitsweise konnte auch durch mehrstündiges Destillieren mit Wasserdämpfen ein schwefelhaltiges Destillat nicht erhalten werden. In den 4 Kottonölen, die Vf. untersucht hat, ist Schwefel jedenfalls nicht vorhanden, dagegen eine Chlorverb., unl. in W. und A., die durch achtstündiges Behandeln des Kottonöls mit Wasserdämpfen von 100° nicht entfernt, mit überhitzen Wasserdämpfen dagegen etwas flüchtig ist.

Von den Ölen, die mit Phloroglucin-Vanillin-Gemisch keine Rotfärbung geben, hat Vf. Olivenöl und Wallnufsöl auf Chlor und Schwefel geprüft, aber nichts davon gefunden, somit FOX und RIDDICK (Chem. New **71**. 296; C. **95**. II. 385) bestätigt, nicht dagegen DUPONT und CHARABOT (Bull. Soc. Chim. Paris **15**. 341; C. **96**. I. 1030). Von Ölen, die eine Rotfärbung geben, untersuchte Vf. Kolzaöl und Rapsöl, welche sich als chlorfrei, aber stark schwefelhaltig erwiesen. Durch längeres Behandeln mit Wasserdämpfen lassen sich die Schwefelverbb. vollständig aus dem Öl verjagen, so dafs es geruchlos wird und die Phloroglucin-Vanillin-Rk. nicht mehr giebt.

Vorausgesetzt, dafs das bisherige Resultat sich allgemein bestätigt, und alle Kottonöle chlorhaltig sind, könnte man hierauf ein Verf. zum Nachweise eines Zusatzes dieses Öles gründen. Bei einem gröfseren Zusatze genügt das Verbrennen in einem Becherglase, bei kleineren Mengen verbrennt man das Öl unter einem Trichter und saugt die Verbrennungsgase mit einer Saugpumpe durch ein mit KOH beschicktes U-Rohr ab. Zur Kontrolle prüft man in gleicher Weise die Luft des Arbeitsraumes auf Chlorverbb. Bei einem Zusatze von 6°/₀ Kottonöl zu Olivenöl genügte die Verbrennung von 1 ccm Öl, bei 1°/₀ die von 5 ccm zum Nachweise des Chlors. Die Chlormengen des Kottonöls sind nach groben Schätzungen recht verschieden. Es ist unentschieden, ob das Chlor zu den ursprünglichen Substanzen dieses Öles gehört oder durch irgend einen Raffinationsprozefs heineingekommen ist.

Da bei der Verbrennung von chlor- oder bromhaltigen Verbb. die Halogene stets in Wasserstoffss. umgewandelt werden, könnte man diese Halogene in brennbaren organischen Verbb. nach Analogie obigen Verf. quantitativ bestimmen. (Chem.-Ztg. **23**. 769—70 und 802. 20/9. u. 27/9. Chem.-Lab. der Hochschule zu Sofia.) WOY.

W. Fahrion, *Notiz über Ölsäure.* Eine im Frühjahr 1896 von einer renommierten Firma als Acid. oleïnic. puriss. linolsäurefrei bezogene Öls. war 3 Jahre lang in einer durch Korkstopfen verschlossenen Flasche stehen geblieben, hatte sich äufserlich nicht verändert, hatte die Säurezahl 180,1, die Jodzahl 84,4 (theor. 198,6 und 89,7). Beim Neutralisieren der alkoh. Lsg. mit wss. n. Lauge entstand eine Trübung, die auf Ggw. unverseifbarer Substanz hinwies. Diese wurde durch Ausschütteln der neutralen wss. alkoh. Lsg. mit PAe. isoliert als hellgelbes, dünnflüssiges, völlig neutrales Öl, unl. in k. A., zum Teil unter 100° flüchtig, bei Wasserbadtemperatur stetig abnehmend, auch nach 12 stündigem Trocknen nicht konstant.

Die Öls. enthielt an dieser Substanz 5,53 und 5,67°/₀, nachdem zur Aufhebung der Polymerisation und Hydratisierung etwaiger Anhydride mit alkoh. NaOH im Überschufs verseift worden war. Das Unverseifbare hatte die Jodzahl 53,3 u. 54,8, die vom Unverseifbaren befreite Öls. die Jodzahl 87,0, die Säurezahl 200,3 und blieb jetzt beim Neutralisieren klar. Die unverseifbare Substanz ist nicht einheitlich, sondern scheidet in der Kälte geringe Mengen weifser Kryställchen ab, das klare, hellgelbe, dünnflüssige Filtrat hat die Zus. der Öls. $C_{18}H_{34}O_2$. Vf. stellt die Resultate zur Diskussion. (Chem.-Ztg. **23**. 770. 20/9.) WOY.

L. Eger, *Die Destillationsprodukte des Erdöls in ihrer Verwendung als Leuchtöl.* (Fortsetzung von S. 734.) Nach kurzem Vergleich der in den Tabellen II—IIe aufgezeichneten Versuchsergebnisse stellt Vf. in Tabellen III und IIIa die Konstanten von den verschiedensten Petroleumgemengen zusammen, die aus den in den früheren Tabellen genannten pennsylvanischen und amerikanischen Petroleumsorten bereitet worden. (Forts. folgt.) (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**. 190—95. 1/10.) ROTH.

M. van Breukeleveen und **A. ter Horst**, *Eisenkohlenoxyd im Wassergas.* In einer niederländischen Wassergasfabrik, wo uncarburiertes Wassergas erzeugt u. zur Glühlichtbeleuchtung verwandt wird, zeigte sich, daſs das Leuchtvermögen der Strümpfe nach kurzer Brenndauer fast ganz verloren ging unter gleichzeitiger Abscheidung einer braunen Substanz auf den Strümpfen. Vff. stellten durch mikrochemische Prüfung fest, daſs die braune Substanz Eisenoxyd war. Weitere Verss. ergaben, daſs das Wassergas in Berührung mit Eisen solches in sich aufnimmt bei niederer Temperatur und unter gewöhnlichem Druck. Das Eisenkohlenoxyd entsteht nicht im Wassergasapparat selbst, sondern in den Rohrleitungen. Als brauchbares Mittel zur Verhütung dieses Übels bewährte sich das von DICKE vorgeschlagene inwendige Teeren der Röhren. Des weiteren fanden Vff. als ein gutes Reinigungsmittel des Wassergases von einmal gebildetem Eisenkohlenoxyd das Überleiten des Gases über feuchtes $KMnO_4$. Die Verss., das Eisenkohlenoxyd bei hoher Temperatur durch Anwendung eines sogenannten Kernbrenners zu zersetzen, ergaben keine Resultate. (Het Gas **1899**. 171—73; J. f. Gasbel. **42**. 750—51. 28/10.) HAEFCKE.

Bruel Söhne, *Über den Gebrauch der Kieselfluorwasserstoffsäure als Antiseptikum bei Gerberbrühen.* Die genannte S. ist in einer Menge von 1,5 g pro 1 Gerberbrühe ein ausgezeichnetes Antiseptikum, so daſs eine Gärung selbst in 14 Tagen nicht eintritt. Vielleicht genügen sogar schon geringere Mengen, da Vff. ihre Verss. mit einer Brühe von 6‰ Tannin anstellten, während nach PAESSLER ein Gehalt von 5‰ normal ist. Die angewandte Menge vermehrt den Säuregrad der Brühe nicht merklich (Ann. Chim. annal. appl. **4**. 301—2. 15/9.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Elektrochemie. **Solvay & Co.**, Brüssel, *Apparat zur kontinuierl. Elektrolyse von Alkalisalzen mittels Quecksilberkathode.* Es ist bekannt, daſs die B. des Amalgams insbesondere an der Oberfläche des Quecksilbers sich vollzieht u. das Amalgam infolge seiner geringen Schwere sich an der Oberfläche zu halten strebt. Man braucht also das Quecksilber nur an der Oberfläche zu erneuern, bezw. in Zirkulation zu halten, während man die tiefere Schicht mehr oder minder in Ruhe verharren lassen kann. Dementsprechend ist der App. so eingerichtet, daſs die Quecksilberoberfläche eine vollkommen wagerechte Lage einnimmt und das Amalgam am einen Apparatende durch einen in ungefährer Höhe des Quecksilberspiegels angeordneten Überlauf abflieſst. Der Wiedereintritt des regenerierten Quecksilbers erfolgt am entgegengesetzten Apparatende in einen vertieften Teil, der zugleich ein Reservoir bildet. (Patentbl. **20**. 810. DRP. 104900. 19/3. 98.)

Charles W. Roepper u. **Joseph William Richards**, Bethlehem, Staat Pennsylvania, V. St. A., *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Verbindungen durch Wechselstrom.* Das Verf. zur elektrolytischen Darst. von chemischen Verbb. besteht darin, daſs man einen Wechselstrom durch einen Elektrolyten leitet, von dem ein Bestandteil, auf die Elektroden elektrolytisch und abwechselnd wirkend, mit dem

Elektrodenmaterial eine Verbb. eingeht, die im Elektrolyten und in den an der anderen Elektrode gebildeten Prodd. unl. ist und von den Elektroden zu Boden fällt. Eine Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, dafs, während an einer Elektrode die unl. Verb. entsteht, an der anderen Elektrode ein Gas in Freiheit gesetzt wird. Bei der Darst. von Schwefelkadmium z. B. verwendet man Elektroden aus Kadmium und als Elektolyt eine etwa 10%ige Natriumthiosulfatlösung; durch die Lsg. sendet man mittels der Elektroden einen Wechselstrom; dabei wird an jeder Elektrode, so lange sie Anode ist, unlösliches Schwefelkadmium gebildet, während in derselben Elektrode, so lange sie Kathode ist, Wasserstoff frei wird. Von dem von Gerdes u. Drechsel (J. pr. Chem. **26** (1882) 257 u. s. f.) beschriebenen Verf. der Elektrolyse mittels Wechselstroms unter Anwendung von Platinelektroden unterscheidet sich das vorliegende Verf. dadurch, dafs hiernach aus einem Ion und dem Elektrodenmaterial eine im Elektrolyten unl. Verb. gebildet wird und nach der B. zu Boden fällt und sich somit der weiteren elektrolytischen Einw. entzieht, während das Endprod. dort aus beiden abwechselnd gebildeten Ionen entsteht. (Patentbl. **20**. 810. DRP. 105007. 27/4. 98.)

Franz Deifsler, Berlin, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkalipersulfat und Alkalipermanganat.* Alkalipersulfat und Alkalipermanganat sollen durch elektrolytische Oxydation von Alkalisulfat und Alkalimanganat ohne Benutzung von Scheidewänden dargestellt werden, indem man die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs dadurch verhindert, dafs man die Kathodenflüssigkeit von den Oxydationsprodd. freihält. Dieser Zweck wird dadurch erreicht, dafs man die Anode mit einer Lsg. von hohem spezifischen Gewichte u. die Kathode mit einer Lsg. von geringerem spezifischen Gewichte umgiebt, indem man die leichtere Flüssigkeit über die schwere Flüssigkeit schichtet, und dafs man dafür Sorge trägt, dafs dieser Zustand während der elektrolytischen Oxydation erhalten bleibt. Es ist indes die Möglichkeit vorhanden, in dem Zersetzungsapp. eine horizontale Scheidewand anzuordnen, wenn dieselbe aus sehr porösen Substanzen hergestellt wird, die der Elektrizität einen geringen Widerstand bieten. Für die praktische Ausführung dieses Verfahrens ist es nun am vorteilhaftesten, die zu oxydierenden Substanzen (Alkalisulfat und Alkalimanganat) der Anode zuzuführen. Das Alkalisulfat setzt man am besten in fester Form der Anodenfl. zu; das Alkalimanganat löst man vorteilhaft möglichst konzentriert in einer verdünnten Alkalihydrathlsg., damit die Spaltung des Manganats in Permanganat und Mangansuperoyd nicht eintritt, und führt diese Lsg. der Anode zu. Als Kathodenfl. verwendet man am besten bei der Darst. von Alkalipersulfat eine Lsg. von Alkalisulfat, event. mit einem Zusatz von Schwefels., und bei der Darst. von Alkalipermanganat eine verdünnte Lsg. von Alkalihydrat. Das vorstehend beschriebene Verf. unterscheidet sich von der von Elbs und Schönherr in der Zeitschrift für Elektrotechnik u. Elektrochemie **1**. 472 (1894/95) angegebenen Art der elektrolytischen Darst. von Überschwefelsäure dadurch, dafs man die oxydierenden Substanzen (das Alkalisulfat und Alkalimanganat) der Anode zusetzt, und dafs man die Vermischung der Anoden- und Kathodenfl. zu verhindern sucht. Bei der Darst. der Überschwefels., soweit sie beim Vergleich mit vorstehendem Verf. in Betracht gezogen werden kann, findet dagegen die Zuführung der Schwefels. an der Kathode statt, und die Kathodenfl. vermischt sich dabei mit der Anodenfl. Weiter geht aus der Patentschrift 28782 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **17** R. 451), insbesondere Absatz 2 hervor, dafs die elektrolytische Darst. von Permanganat auch ohne Anwendung von porösen Scheidewänden erfolgen soll, es ist aber nicht angegeben, in welcher Weise das Verf. ausgeführt werden soll. Wenn die an der Anode gebildeten Oxydationsprod. nach der Kathode gelangen, so werden sie durch den dort auftretenden Wasserstoff reduziert und das erzeugte Alkalipersulfat und Alkalipermanganat wieder in Alkalisulfat, bezw. Alkalimanganat zurückverwandelt. (Patentbl. **20**. 811. DRP. 105008. 14/8. 98.)

Louis Dill, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus freier Phosphorsäure mit Hilfe des elektrischen Stromes in kontinuierlichem Betriebe.* Freie auf 60 bis 70° Bé. konzentrierte Phophors. wird mit Kohle gemischt, in einem besonderen Apparate der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen und von Zeit zu Zeit das Phosphorsäure-Kohlegemisch erneuert, ohne dafs der Apparat auseinander genommen zu werden braucht. Es erfolgt unter der Einwirkung des elek-

trischen Stromes Zers. der Phosphors., die anwesende Kohle erhöht die Leitfähigkeit der ersteren und unterstützt den chemischen Vorgang. Der zur Verwendung gelangende App. besteht aus einem geschlossenen Elektrolysiergefäfs mit Einfüllöffnung, Ableitungsrohr und Kohlenelektroden.

Den bisherigen Verf. zur Gewinnung von Phosphor aus phosphorsäurehaltigen Materialien mittels des elektrischen Stromes haftet der Mangel an, dafs dieselben operationsweise ausgeführt werden müssen, d. h. dafs die Zersetzungsgefäfse nach jeder Operation von den dabei sich ergebenden Rückständen befreit und dann mit neuem Zersetzungsmaterial beschickt werden müssen. So setzen z. B. Parker, Robinson & Readman (Ahrens, elektr. Handbuch, S. 300) rohe oder mit Schwefels. aufgeschlossene Phosphate mit Sand und Kohle gemengt dem elektrischem Strome aus und gewinnen auf diese Weise Phosphor, aber sie müssen nach jeder Operation die Kalkschlacken etc. aus dem Zersetzungsgefäfs entfernen. Durch das vorstehende Verf. wird dagegen die Darst. des Phosphors kontinuierlich gestaltet, derart, dafs stets in dem Zersetzungsgefäfse nur neue Mengen Zersetzungsmaterial nachgefüllt werden, und die Darst. des Phosphors somit in permanentem Betrieb erhalten werden kann. (Patentbl. **20.** 827. DRP. 105049 16/7. 97.)

Max Haas, Aue in S., *Elektrolytischer Apparat, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit.* Der insbesondere zur Herstellung von Bleichfl. geeignete elektrolytische App. besteht aus einzelnen, durch senkrecht angeordnete Elektrodenplatten voneinander getrennten Kammern. Behufs Erzeugung einer Flüssigkeitszirkulation von doppelter Zickzackrichtung sind in den doppelpolig wirkenden Elektrodenplatten die Durchtrittsöffnungen abwechselnd bald in der Mitte, bald an den Seiten der Platte reihenweise angeordnet. Man kann die Durchtrittsöffnungen für die Fl. schräg anlegen, wobei die unter einander liegenden Öffnungen abwechselnd gekreuzt worden. (Patentbl. **20.** 828. DRP. 105054. 6/11. 98.)

Aufbereitung. **Erminio Ferraris**, Zürich, *Schwingender Herd zur Aufbereitung von Feinkorn.* (Patentbl. **20.** 825. DRP. 105079. 25/10. 98.)

Metalle. **Louis Liebmann**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Beryllium.* Durch Zugabe anderer Metalle (Kupfer, Silber, Zink) oder ihrer reduzierbaren Verbb. zu dem Reaktionsgemisch des Hauptpatentes wird zunächst eine Berylliumlegierung und durch fortgesetzte Anreicherung unter Entfernung des beigemengten Metalles reines Beryllium dargestellt. (Patentbl. **20.** 816. DRP. 104632. 1/12. 98.; Zus.-Pat. zu 101326. 9/2. 98.; vgl. C. **99.** I. 1096.)

Heinrich Werner, Geisweid i. W., *Herstellung emaillierter Metallschreibtafeln.* Zur Herstellung der Metallschreibtafeln dient ein Email, welches 30 Teile Feldspat, 20 Teile Bors., 25 Teile Kryolith, 30 Teile Flufsspat, 20 Teile Kalkspat, 15 Teile Aluminiumsilikat nebst einem Zusatz eines geeigneten Färbemittels, wie z. B. Braunstein, Kobalt oder Kupferoxyd enthält. Ein derartiges Email soll auch bei längerem Gebrauch nicht glatt werden. (Patentbl. **20.** 799. DRP. 104670. 6/8. 98.)

Wilhelm Florence, Johannesburg, Südafrikan. Republik, *Retorte zur Destillation des Zinks aus seinen Legierungen mit weniger flüchtigen Metallen im Vakuum.* (Patentbl. **20.** 28. DRP. 104990. 27/7. 98.)

Phosphate, Dünger. **Georg Schüler**, Stettin, *Verfahren zur Darstellung von hochprozentigem Doppelsuperphosphat.* Das Rohphosphatmehl wird mit Phosphors. von einem spezifischen Gewicht unter 1,5 z. B. 1,38, andauernd bis zur Erreichung einer Siedetemperatur von 110 bis 115° erhitzt. Hierbei kann die Phosphors. durch Monocalciumphosphatlsg. ersetzt werden, welche durch Auslaugen von Superphosphat gewonnen ist und zweckmäfsig das spezifische Gewicht 1,26—1,41 besitzt. Das erzielte Prod. ist frei von Pyrophosphors. und enthält 50—52% wasserl. Phosphors., bei Verarbeitung hochgrädiger Apatite, Guanos oder Knochenasche selbst über 54%, während das bisher bekannte hochgrädigste Doppelsuperphosphat nur 42—45% wasserl. Phosphors. enthielt. (Patentbl. **20.** 793. DRP. 104364. 12/11. 97.)

Metalloide. **Herbert Samuel Elworthy**, Havre-des-Pas, Jersey, *Eine Ausführungsform des durch Patent 77150 geschützten Verfahrens zur Herstellung reiner*

Kohlensäure. Das Verfahren, reine Kohlensäure herzustellen, ist eine Ausführungsform des durch Patent 77150 (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 42) geschützten, wonach man Kohlensäure oder ein Gemisch von Kohlensäure und Wasserdampf über glühende Kohlen und nach B. von Kohlenoxyd dieses über glühende Metalloxyde leitet, wodurch man die doppelte Menge der angewandten Kohlens. erhält, von welcher die eine Hälfte immer wieder in den Prozeſs zurückkehrt. Dabei wird sowohl der Reduktions-, als auch der Oxydationsofen von auſsen beheizt, was auſser einer schnelleren Abnutzung der Öfen durch die Heizgase einen groſsen Wärmeverlust zur Folge hat. Um dies zu vermeiden, wird nach vorliegender Erfindung die unreine Kohlens. in besonderen Regenerativöfen auf eine sehr hohe Temperatur gebracht und in diesem Zustande den Reduzier-, bezw. Oxydieröfen zugeführt. Man vermeidet so jede Wärmezuführung von auſsen zu den letztgenannten Öfen. Man kann zur Reduktion der erhitzten Kohlens. und Erzeugung von Kohlenoxyd pulverförmigen, flüssigen oder gasförmigen Brennstoff anwenden. Bei Verwendung festen Brennstoffs als Reduktionsmittel (Kohle) wird letztere in einem gewöhnlichen Cupolofen aufgeschichtet, welchem die erhitzte Kohlens. von unten nach oben durchzieht. Bei Anwendung von staubförmigem, flüssigem oder gasförmigem Brennstoff kann der Cupolofen ganz fortfallen, indem man dieselben in einen der die Ofenanlage bildenden Regenerativöfen einführt und in demselben die Reduktion der heiſsen Kohlens. mittels des eingeführten Brennstoffs bewirkt, von wo aus die kohlenoxydhaltigen Gase direkt in den Oxydationsofen geleitet werden. (Patentbl. **20**. 793. DRP. 104497. 7/5. 98.)

Glas und Thonwaren. **W. J. E. Koch**, Hamburg, *Schachtofen zum Brennen von Cement*. (Patentbl. **20**. 845. DRP. 105013. 6/7. 98.)

Moses L. Fienbarg, Laufnitzdorf b. Frohnleiten, Steiermark, *Versenkter Ringofen*. (Patentbl. **20**. 845. DRP. 105014. 11/11. 98.)

E. Cramer, Berlin, *Beschickungskasten für Schachtöfen*. (Patentbl. **20**. 845. DRP. 105015. 25/11. 98.)

Schlesische Glasmanufaktur Menke & Co., Weiſswasser, O.-L., *Muffelofen zum Einbrennen von Malereien in Glas- und ähnlichen Waren*. (Patentbl. **20**. 845. DRP. 105081. 13/10. 98.)

Brenn- und Leuchtstoffe. **Louis Wolff**, Berlin, *Vorrichtung zur Einführung von Druckluft in Gasleitungen*. Die Einführung von Druckluft in Gasleitungen bezweckt die Erhöhung der Leuchtkraft des Gases. (Patentbl. **20**. 814. DRP. 104234. 15/12. 97.)

Aug. Dauber, Bochum, *Acetylenentwickler mit selbstthätig sich regelnder Carbidzuführung*. (Patentbl. **20**. 795. DRP. 104993. 10/10. 97.)

A. H. L. Oudry und **R. Vezin**, Paris, *Acetylenentwickler mit durch die Gassammelglocke bethätigtem Zuführungsventil, bei welchem die gesamte Bethätigungsvorrichtung im Inneren des Apparates untergebracht ist*. (Patentbl. **20**. 814. DRP. 105076. 12/3. 98.)

Nahrungsmittel. **Aktiebolaget Promotor**, Göteborg, Schweden, *Maschine zum Aufschneiden, Ausnehmen und Köpfen von Fischen*. (Patentbl. **20**. 800. DRP. 104239. 16/12. 98.)

Adalbert Kennerknecht, Stockum b. Kaiserswerth, *Milchseiher mit von unten nach oben durch das Seihtuch flieſsender Milch*. (Patentbl. **20**. 816. DRP. 104831. 1/7. 98.)

Richard Grainger Nash, Lucan bei Dublin, Irland, *Verfahren zur Konservierung von Milch*. Die Milch wird zunächst teilweise sterilisiert, worauf in dieselbe gereinigte und sterilisierte Luft gepreſst wird. Die gelüftete Milch wird hierauf in Flaschen abgezogen und in denselben vollständig sterilisiert. Das Verf. kann auch dahin abgeändert werden, daſs die Milch zunächst durch Erwärmen auf etwa 70° teilweise sterilisiert und hierauf der Wirkung einer den Rahm abscheidenden Zentrifuge unterworfen wird. Die zentrifugierte Milch wird abgekühlt, mit sterilisierter

Luft vermengt und, nachdem sie abgezogen ist, durch Erwärmen auf 66—100° vollständig sterilisiert. (Patentbl. **20**. 819. DRP. 105022. 17/10. 97.)

Emile Sterné, Paris, *Als Gefäfsverschlufs dienender Hohlkörper zur Verhinderung einer Sprengung des Flüssigkeitsbehälters beim Sättigen von Flüssigkeit mit Gas unter Benutzung einer Gaskapsel.* (Patentbl. **20**. 841. DRP. 104671. 29/3. 98.)

Henry Tindal, Amsterdam, *Apparat zur Behandlung von Flüssigkeit mit Ozon, insbesondere zur Sterilisierung von Wasser mittels Ozons.* Der App. besteht aus einem mit fein gelochten Sieben versehenen stehenden Behälter, dessen auf diese Weise gebildeten einzelne Abteilungen durch Überleitungsrohre für die Fl. verbunden sind, so dafs das von unten durch den Behälter emporsteigende Ozon in innige Berührung mit der strömenden Fl. gebracht wird. (Patentbl. **20**. 841. DRP. 105083. 14/7. 98.)

Fette Seifen. **Weber u. Seeländer**, Helmstedt, *Maschine zum selbstthätigen Schneiden und Pressen von Seife.* (Patentbl. **20**. 834. DRP. 105059. 19/10. 97.)

Gärungsgewerbe. **Camille Ameye**, Iseghem, Belgien, *Vorrichtung zum Pasteurisieren, Abkühlen und Carbonisieren alkoholischer und anderer Flüssigkeiten.* Die Vorrichtung dient dazu, um Fll. (Bier, Wein u. dgl.) in Fässern oder gröfseren Behältern zu pasteurisieren, abzukühlen und mit Kohlens. zu sättigen. Die Fässer werden dabei während der Behandlung um eine Hohlaxe in Drehung versetzt, welche zum Zu- und Ableiten des Erhitzungs- und Kühlmittels, zum Einführen von Kohlens. u. zum Abführen der beim Erhitzen ausgetriebenen Gase dient. (Patentbl. **20**. 808. DRP. 103855. 6/11. 97.)

Braunschweigische Maschinenbau-Anstalt, Braunschweig, *Rühr- und Kühlvorrichtung für Gärgefäfse, welche mittels des Kühlwassers und eines Gegengewichtes in Bewegung versetzt wird.* (Patentbl. **20**. 808. DRP. 104621. 22/11. 98.)

Hans von Adelson, Berlin, *Misch-, bezw. Malztrommel mit Mittelwand.* Die Trommel wird durch eine hohle, gelochte Mittelwand in zwei gleiche Teile getrennt. Die Luft wird durch diese Mittelwand von beiden Stirnwänden der Trommel aus in das Malz eingeführt u. entweicht durch Kanäle am Umfang der Trommel. (Patentbl. **20**. 809. DRP. 104661. 27/8. 97.)

Technisches Bureau Hildburghausen, Gustav Buchner, Hildburghausen, *Malzdarre mit in der Höhenrichtung verstellbaren Heizrohren.* (Patentbl. **20**. 809. DRP. 104863. 13/1. 99.)

Joseph Banks Hilliard, Glasgow, *Verfahren und Einrichtung zur Behandlung alkoholischer Flüssigkeiten mit Luft, Sauerstoff, Ozon oder einem Gemenge derselben unter Einhaltung eines Kreislaufes des Gases.* Der nicht absorbierte Teil des betreffenden Gases wird im geschlossenen Kreislauf unter Ersatz des absorbierten Teiles desselben durch in den Kreislauf eingeführtes frisches Gas der zu behandelnden, in einem schräg liegenden, rohrförmigen Behälter befindlichen Fl. immer wieder zugeführt. (Patentbl. **20**. 809. DRP. 104984. 9/8. 98.)

Rudolf Beck, Dortmund, *Maischbottich.* (Patentbl. **20**. 809. DRP. 104985. 14/8. 98.)

Rudolf Beck, Dortmund, *Maischeentschaler.* (Patentbl. **20**. 810. DRP. 104986 14/8. 98.)

Zucker. **O. Krüger & Co.**, Berlin, *Neuerung beim Kühlen von Bistrontiumsaccharat.* Das Saccharat wird nicht wie bisher in kleine Kasten gefüllt und auf Wagen in Kühlkanäle gefördert, sondern auf einer Maischmaschine unter Zusatz von W. oder dünner Strontianlauge auf eine breiig-flüssige Konsistenz gebracht, welche das Transportieren durch Pumpen oder Schnecken u. die Kühlung unter Bewegung, z. B. durch Rührwerke oder Hindurchblasen von kalter Luft ermöglicht. (Patentbl. **20**. 806. DRP. 103812. 2/3. 98.)

Otto Limpricht, Schwanebeck, *Saturationsapparat mit Berieselungsschnecke, besonders für Zuckersaft.* In einem stehenden Cylinder ist eine mit Löchern und

Schlitzen versehene Rieselfläche um eine mittlere Axe schraubengängig angeordnet, so daſs der oben eingeführte Saft auf seinem Wege durch den Cylinder durch die Löcher oder Schlitze der Schnecke in Regenform herabfällt und das von unten eingepreſste, ihm entgegenströmende Säuregas (Kohlens. oder schweflige S.) lebhaft absorbiert, da der Saft dem Gas in Regenform eine sehr groſse Berieselungsfläche darbietet. (Patentbl. **20.** 806. DRP. 103868. 21/7. 98.)

Christian Markwort, Ülzen, *Vorrichtung zum Reinigen der Rohre von Anwärmern für Zuckersaft u. dergl.* (Patentbl. **20.** 824. DRP. 104757. 2/11. 98.)

Photographie. **Simon Doran Alter** und **Lewis Torrence Young**, Philadelphia, *Blitzlichtlampe.* Eine Beschädigung der Zündvorrichtung durch die Explosion des Blitzlichtpulvers wird dadurch vermieden, daſs die Zündvorrichtung von der M. des Blitzlichtpulvers räumlich getrennt u. mit ihr durch eine Zündschnur verbunden ist. Dabei kann noch eine Scheidewand angebracht werden, durch welche die Zündschnur hindurchgeführt wird. (Patentbl. **20.** 823. DRP. 104633. 8/11. 98.)

Ludwig Ellon & Co., Charlottenburg, *Verfahren zum gleichzeitigen Entwickeln und Fixieren des latenten photographischen Bildes.* Alkaliverbb. des Brenzkatechins in Mischung mit Fixiermitteln, wie Natriumhyposulfit, bewirken ein gleichzeitiges Entwickeln u. Fixieren photographischer Silberbilder. (Patentbl. **20.** 819. DRP. 105080. 10/2. 99.)

Anstriche. **Anton Ehrhardt**, Schöneberg b. Berlin, *Verfahren zum Oxydieren trocknender Öle.* Das Öl wird aus der gelochten Trommel einer Zentrifuge in den event. mit Heizmantel versehenen Zentrifugenmantel geschleudert, aus dem es in ein Sammelgefäſs abflieſst, um durch ein Hebewerk der Zentrifugentrommel kontinuierlich wieder zugeführt zu werden. Hierbei wird das Öl mit der in die Zentrifuge eingesaugten Luft in vielfache Berührung gebracht, so daſs die Oxydation kräftig vor sich geht, bis das Öl wegen seiner zähen, sirupartigen Beschaffenheit nicht mehr durch die Löcher der Zentrifugentrommel hindurchgeht. (Patentbl. **20.** 794. DRP. 104789. 21/5. 98.)

Harrison Gibson, Ngaire, Neuseeland, *Verfahren zum Zeichnen von Vieh.* Das Verf. besteht darin, daſs die Zeichen mittels einer Mischung eines alkal. Sulfides (am geeignetsten Bariumsulfid) mit Steinkohlenteer in ungefähr gleichen Mengen hergestellt werden. Die Mischung kann mit einem Zusatz von Pottasche, W. u. Terpentingeist verd. werden. Die wie vorstehend hergestellte Fl. soll die Haare entfernen und gleichzeitig die Hautstellen färben, so daſs die Zeichen deutlich und dauerhaft werden. (Patentbl. **20.** 798. DRP. 104832. 19/6. 98.)

Ew. Schluck, Langerfeld b. Barmen, *Verfahren zum Aufdrucken von Maserung mittels eines Lappens mit elastischer Schicht.* Von einer glatt abgerichteten, mit Farbe versehenen Naturholzfläche überträgt man die Maserung durch Aufdrücken eines dünnen biegsamen Lappens aus Papier oder Leinwand, welcher mit einer elastischen Schicht aus Gelatine oder Leim und Glycerin versehen ist, auf diesen Lappen u. benutzt das erhaltene Negativ sofort zum Abklatsch auf die zu masernde Fläche. Da der Lappen biegsam und geschmeidig ist, so kann man die Maserung auch in Vertiefungen u. Ecken der Holzgegenstände anbringen. (Patentbl. **20.** 827. DRP. 104988. 24/4. 98.)

Beizen, Bleichen, Färben, Drucken. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Erzeugung der Tannin-Antimon- oder der Chromverbindungen der Chinonimidfarbstoffe auf der Faser.* Man löst oder mischt die Salze der Nitrosoverbb. sekundärer und tertiärer aromatischer Basen entweder für sich oder in Gemengen mit Aminen, Phenolen, Oxycarbonss., alkylierten Amidophenolen oder Farbholzextrakten mit SS., verdickt diese Lsg. oder Mischung, setzt je nach der Natur des zu bildenden Farbstoffes Tannin oder ein Metallsalz, z. B. Chromacetat, zu, druckt oder klotzt die so erhaltene Farbe, falls sie nur die Nitrosoverbb. für sich enthält, auf Gewebe, Ketten oder Garne, die mit Phenol, z. B. β-Naphtol, präpariert sind oder, falls die Farbe das Gemenge der Nitrosoverbb. und

der Amine oder Phenole enthält, unpräpariert sind. Man trocknet dann, dämpft, passiert die Tanninfarben durch ein Antimonbad und wäscht und seift die Metallfarben direkt. (Patentbl. **20.** 827. DRP. 103921. 1/3. 98.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Verfahren zum Färben vegetabilischer Textilstoffe mit ätzalkalischen Lösungen substantiver Farbstoffe bei gewöhnlicher Temperatur.* Der zu färbende pflanzliche Faserstoff wird bei gewöhnlicher Temperatur mit einer nicht mehr als 4% Ätzalkalihydrat enthaltenden Farbstofflsg. gepflatscht oder getränkt, nafs aufgerollt oder zentrifugiert, kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur liegen gelassen u. schliefslich ausgewaschen u. getrocknet. Eine Mercerisierung der Faser wie durch konzentrierte Alkalilauge findet hierbei nicht statt. Man färbt z. B. mit einer Lsg., welche im Liter 10 g Chicagoblau und 100 g Natronlauge von 22° B. enthält. Bei dem neuen Verf. erspart man im Gegensatz zu dem bisher üblichen die Kosten der Heizung des Färbebades, kann den Farbstoff vollständig ausnutzen u. erhält die vom unvollständigen Entfetten herrührenden Bleichflecke leichter gedeckt. Zum gleichzeitigen Kupfern der Färbung kann man dem Farbbade eine alkalische Kupferlsg. zusetzen. (Patenbl. **20.** 792. DRP. 104102. 26/4. 98.)

Osterreichischer Verein für Cellulosefabrikation, Wien, *Verfahren zum Färben und Drucken mit Indigo, unter Benutzuug von Sulfitcelluloseablauge.* Die Sulfitcelluloseablauge kann als Reduktionsmittel zur Überführung des Indigos in Indigoweifs dienen. Man kocht 1 kg Indigo mit 10 kg Sulfitlauge von 20° B., 20—50 kg Kalkhydrat und ebensoviel Soda in 1 hl W. mittels indirekten Dampfes, wodurch sich die Reduktion zu Indigoweifs vollzieht und erhält hierdurch eine Stammküpe, welche man mit h. W. verdünnt zum Färben benutzt. Zum Zwecke des Bedruckens klotzt man die Faser mit Sulfitlauge, bedruckt mit einem Gemisch von Indigo, Natronlauge und einer Verdickung u. bewirkt darauf die Reduktion durch Dämpfen. Man entwickelt dann den Farbstoff in üblicher Weise durch Spülen in fliefsendem (lufthaltigen) W. Es kann auch konz. Sulfitlauge (Dicklauge) als Verdickungsmittel benutzt werden, da sie bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht reduzierend wirkt. (Patentbl. **20.** 792. DRP. 104359. 24/2. 98.)

L. H. Frentz, Laeken-Brüssel, *Verfahren zur Herstellung haltbarer Bleichmittel aus Superoxyden und Alkalisilikat.* Man vermischt eine geringe Menge Natriumsuperoxyd mit einer grofsen Menge calcinierter Soda und flüssigem Natronwasserglas, läfst das Gemisch in Formen erstarren und setzt es einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre aus, um eine Schutzdecke von Kiesels. zu erzeugen, welche noch durch Eintauchen in konz. Wasserglaslösung und Behandeln mit Kohlensäure, z. B. in Form abgekühlter Verbrennungsgase, verstärkt werden kann. (Patentbl. **20.** 827. DRP. 104494. 23/11. 97.)

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Verfahren zum Beizen von Wolle und anderen animalischen Fasern mit chromsauren Salzen und milchsauren Salzen.* Man verwendet chromsaures Kali und saure milchsaure Alkalien (Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsalz) oder „Laktoline", welche dunkelgelb bis braungelb gefärbte, sirupartige, nicht krystallisierende Fll. darstellen, indem man auf 1 Teil chromsaures Kali 2 Tle. Laktolin von 50% nimmt. Bei Beizung mit dieser Beize zieht das Chrom bei etwa $1^1/_2$-stünd. Kochen ganz allmählich auf die Faser auf und fixiert sich daher sehr gleichmäfsig. (Patentbl. **20.** 827. DRP. 105048. 3/1. 97.

Paul Bertram, Nieder-Schönhausen b. Berlin, *Verfahren zum Färben von Pelzen.* Die Pelze behandelt man mit unterschwefligsaurem Natron und chromsaurem Kali u. darauf mit einer heifsen Lsg. von leicht oxydierbaren, dunkelfärbenden Stoffen, wie p-Phenylendiamin, p-Amidophenol, Pyrogallussäure., gemäfs dem Verf. der Patente 47349 und 51073 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **22.** R. 363 und **23.** R. 476) oder eine Lsg. von Holzfarben, wie Blauholz. Trotz des h. Färbebades, selbst von 90°, behalten die Felle ihre Geschmeidigkeit bei, schrumpfen nicht zusammen und werden nicht hart, wie bei dem Verf. der vorgenannten Patente, nach welchem die Operationen des

Beizens u. Ausfärbens in umgekehrter Reihenfolge vorgenommen werden. (Patentbl. **20**. 792. DRP. 104662. 22/3. 98.)

Farbstoffe. **Joh. Rud. Geigy & Co.**, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Kondensation von p-Dinitrodibenzyldisulfosäure mit primären aromatischen Aminen.* Das Verf. ist eine Verallgemeinerung desjenigen des Hauptpatentes und besteht darin, dafs p-Dinitrodibenzyldisulfos. bei Ggw. von Alkalilauge in der Wärme mit primären aromatischen Aminen oder deren kernsubstituierten Derivaten kondensiert wird, und zwar mit 1 Mol. eines Amins oder mit 2 Mol. verschiedener Amine. Mit 1 Mol. der folgenden Amine wurde das Verf. ausgeführt:

p- und o-Anisidin, p- und o-Phenetidin, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, p-Amidobenzaldehyd, m-Amidobenzoës., β_1-β_4-Naphtylaminsulfos., β_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-sulfos., ferner unter Anwendung der folgenden Kombinationen:

Anilin + p-Phenylendiamin, o-Toluidin + p-Phenylendiamin, Dehydrothio-p-toluidinsulfos. + p-Phenylendiamin, Primulin + p-Phenylendiamin, Anilin + p-Amidophenol, o-Toluidin + p-Amidophenol, Dehydrothio-p-toluidinsulfos. + p-Amidophenol, Primulin + p-Amidophenol, p-Phenetidin + p-Amidophenol, p-Phenylendiamin + p-Amidophenol, Anilin + Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure, o-Toluidin + Dehydrothio-p-toluidinsulfos., Primulin + Dehydrothio-p-toluidinsulfos., Anilin + Primulin, o-Toluidin + Primulin, Anilin + p-Amidosalicylsäure, p-Amidophenol + p-Amidosalicyls., β_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-sulfos. + p-Amidophenol, β_1-α_4-Amidonaphtol-β_2-sulfos. + p-Phenylendiamin. (Patentbl. **20**. 813. DRP. 105057. 19/11. 97.; II. Zus.-Pat. zu 100613. 18/7. 97.; vgl. I. Zus.-Pat. 101760; C. **99**. I. 1170.)

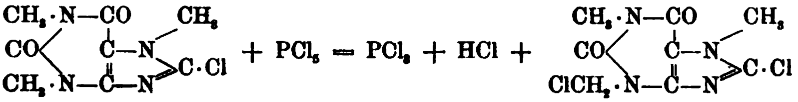
Dahl & Co., Barmen, *Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffes.* Wird an Stelle der im Patent 101862 verwendeten Dinitrodiphenylamin-m-sulfos. die aus 2.4-Dinitrochlorbenzol und Sulfanils. erhältliche Dinitrodiphenylamin-p-sulfos. mit Schwefel u. Schwefelalkali auf 160—240° erhitzt, so wird ein Farbstoff erhalten, welcher Baumwolle kohlschwarz und absolut waschecht färbt. Oxydierende Agenzien ändern die Nuance der gefärbten Baumwolle nur wenig u. haben auf die Echtheit keinen Einflufs. An Stelle des teuren gemäfs dem franz. Patent 271909 zu verwendenden p-Oxydinitrodiphenylamins wird also hier die ganz wesentlich billigere Dinitrodiphenylamin-p-sulfos. verwendet. (Patentbl. **20**. 814. DRP. 105058. 10/4. 98.; Zus.-Pat. zu 101862. 13/3. 97.; vgl. C. **99**. I. 1172.)

Organische Verbindungen, verschiedene. **Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von m-Oxy-o-sulfobenzaldehyd.* Beim Versuch, den m-Oxybenzaldehyd durch Behandeln mit sulfierenden Agenzien in eine Sulfosäure überzuführen, erleidet der Aldehyd eine weitgehende Zersetzung. Geht man aber von den Benzylidenverbindungen des Aldehyds aus, so läfst sich eine glatte Einführung der Sulfogruppe in das Molekül des Aldehyds bewerkstelligen. Beim Sulfurieren der Benzylidenverbb. des m-Oxybenzaldehyds geht die Sulfogruppe in die p-Stellung zur Aldehydgruppe. Die so gebildeten Sulfosäuren werden in der üblichen Weise in m-Oxy-o-sulfobenzaldehyd und die Mono-, bezw. Disulfos. des angewendeten primären Amins gespalten.

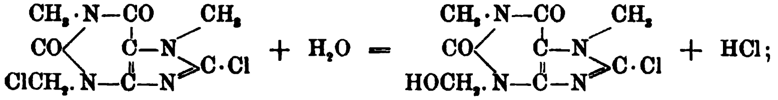
Der so dargestellte Aldehyd ist identisch mit dem gemäfs der Englischen Patentschrift 28707/1897 aus m-Amidobenzaldehyd-o-sulfos. erhaltenen m-Oxy-o-sulfobenzaldehyd und soll zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden; das Na-Salz ist ll. in W. und h., 80%ig. A., bei der Kondensation mit aromatischen Aminen u. deren Sulfoss. erhält man Leukoverbb., die bei der Oxydation alkaliechte, blaugrüne Farbstoffe geben. — *m-Oxybenzyliden p-toluidin*, Blättchen vom F. 129° aus Chlf. und Lg. — *m-Oxybenzyliden-α-naphtylamin*, gelb gefärbte, amorphe M. (Patentbl. **20**. 827. DRP. 105006. 3/4. 98.)

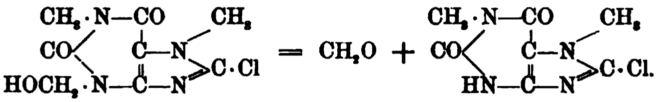
C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Paraxanthin aus (8)-Chlorcaffeïn.* Erhitzt man Chlorcaffeïn nicht mit einem

grofsen Überschufs, sondern mit etwa gleich molekularen Mengen Phosphorpentachlorid, so wird nach der Gleichung:



ein zweifach gechlortes Prod. (3[1],8-Dichlorcaffeïn) erhalten. Das so dargestellte Dichlorcaffeïn zers. sich beim Erhitzen mit W., verd. SS. oder Alkalien unter B. von Chlorparaxanthin und Formaldehyd nach folgenden Gleichungen:

1. 

2. 

Das Chlorparaxanthin wird durch bekannte Reduktionsmittel, z. B. Jodwasserstoff u. Jodphosphonium, zu Paraxanthin reduziert. — *3[1],8-Dichlorcaffeïn*, $C_8H_8N_4O_2Cl_2$, farblose, glänzende, wohl ausgebildete Krystalle, F. 144—145°; ll. in k. Chlf, Aceton, Essigäther, Bzl., w. Ä. und A., wl. in k. W.; giebt mit Chlorwasser die Murexidprobe. — *Chlorparaxanthin (1,7-Dimethyl-8-chlorxanthin)*, $C_7H_7N_4O_2Cl$, feine, farblose Nädelchen (aus W.), schmilzt bei 281° unter Gasentw., zll. in kochendem A., mäfsig in kochendem W. und Chlf., ll. in verd. Ammoniak und verd. Alkalien, auch in konz. Salzs.; giebt mit Chlorwasser oder verd. Salpeters. stark die Murexidprobe. (Patentbl. **20**. 811. DRP. 105050. 4/12. 97.)

F. Hoffmann-La Roche & Cie., Basel, *Verfahren zur Darstellung von krystallisierter p-Guajakolsulfosäure, sowie ihren Alkali- und Erdalkalisalzen.* Das Verf., krystallisierte p-Guajakolsulfos., sowie deren Alkali- und Erdalkalisalze herzustellen, besteht darin, dafs man auf p-Bromguajakol saure oder neutrale schwefligsaure Salze in einem geeigneten Verdünnungsmittel unter Druck einwirken läfst. Die erhaltene Guajakolsulfos. kann als Heilmittel gegen Tuberkulose und zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. — *p-Bromguajakol*, $C_6H_3(OH)^1(OCH_3)^2\cdot Br^4$, erhältlich durch Bromieren von Guajakol in der Kälte, feine, weifse Krystallnadeln, F. 45 bis 46°, ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *p-Guajakolsulfosäure*, $C_6H_3(OH)^1(OCH_3)^2\cdot(SO_3H)^{4}$ weifse Blättchen, die bei 270° noch nicht schm. und sich in 3—4 Tln. W. von 15° und in ca. 1 Tl. kochendem W. lösen; swl. in A., unl. in Ä., Chlf., Bzl., Aceton etc.; konz. Schwefels. l. die S. auch beim Erwärmen farblos auf; giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in Himbeer- bis Bordeauxrot umschlägt; die Salze sind in W. sll.; bei der Alkalischmelze (300°) entsteht der 2-Methyläther des 1·2·4-Phentriols. (Patentbl. **20**. 811. DRP. 105052. 27/3. 98.)

Julius Bueb und die **Dessauer Zucker-Raffinerie-Gesellschaft** m. b. H., Dessau, *Verfahren aus cyanhaltigen Gasen Blausäure zu gewinnen.* Das Verfahren, Blaus. aus cyanhaltigen Gasen zu gewinnen, besteht darin, dafs man die Gase, gegebenenfalls unter vorheriger Absonderung des darin enthaltenen Ammoniaks, durch hochprozentigen A. leitet u. die gewonnene alkoh. Blausäurelsg. einer fraktionierten Dest. unterwirft; dabei leitet man die vorteilhaft in einer Kolonne herabfliefsenden abdestillierenden Alkohol- u. Blausäuredämpfe durch ein Gefäfs mit alkoh. Ätzalkali,

in welchem sich dann die Blaus. als Cyankalium ausscheidet. Aus den hierbei entstehenden cyankaliumhaltigen, alkoh. Mutterlaugen saturiert man das Alkali durch Kohlensäure (am besten, indem man die cyanhaltigen Gase, welche der Regel nach Kohlensäure enthalten, dazu verwendet) aus, welche das Alkali als Carbonat fällt, während sich der A. mit Blausäure sättigt, welche daraus wie vorstehend gewonnen wird. Das beschriebene Verf. kann selbstverständlich für alle anderen Fälle sinngemäfse Anwendung finden, in denen es sich darum handelt, aus einem mehr oder minder cyanreichen Gas oder Gasgemische die Blaus. als solche abzuscheiden. Aus dem für Leuchtzwecke bestimmten Steinkohlengas dagegen läfst sich das Verf. deshalb nicht verwenden, weil der A. neben dem Cyan auch das leuchtkräftige Benzol ausziehen würde, wodurch das Leuchtgas entwertet würde. Aufserdem würde der A., welcher sich rasch mit Bzl. sättigt, da im Leuchtgas ungefähr 20—30-mal soviel Bzl. wie Cyan enthalten ist, für weitere Cyanaufnahme unbrauchbar werden. Die sonst naheliegende Verwendung von W. und Alkalilauge oder anderen Lösungsmitteln für Blausäure verbietet sich wegen des reichen Kohlensäuregehaltes der hier in Frage kommenden Gase. Mit diesen Lösungsmitteln wäre es daher nicht möglich, die Blaus. von der Kohlens. zu trennen. (Patentbl. **20**. 793. DRP. 104953. 27/7. 98.)

Eduard Riepe, Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung von Cyanalkali.* Pulverisierte Kohle wird mit kohlensaurem Alkali und mit Kalkhydrat, sowie mit schweren Kohlenwasserstoffen, Melasse oder ähnlichen Mitteln vermischt und das Gemisch zu dünnwandigen Briketts oder Hohlziegeln geformt, die zur Beseitigung von Verunreinigungen ausgeglüht werden. Durch den Zusatz von kohlensaurem Alkali und Kalkhydrat sollen die in den Hohlziegeln oder Briketts etwa vorhandenen schwefelsauren, phosphorsauren und kohlensauren Verbb. in unlösl. Kalkverbb. übergeführt, bezw. aufgeschlossen werden, wobei Kohlens. ausgetrieben wird. Durch die erhaltenen Briketts wird bei fortgesetzter Zuführung von Wärme ein Strom von Ammoniak mit zeitweiligen regelmäfsigen Unterbrechungen geleitet. Dieser dient gleichzeitig als Träger des in Staubform zuzuführenden und zur B. des Cyankalis erforderlichen kohlensauren Kalis oder eines dem gleichen Zwecke dienenden Gemisches von Ammoniaksalzen und salpetersauren und kohlensauren Salzen der Alkalimetalle. Die Zuführung des staubförmigen Materials kann auch durch ein indifferentes Gas erfolgen, in welchem Falle das Ammoniak für sich zugeleitet wird. Das durch die englische Patentschrift 13754/1893 bekannt gewordene Siepermann'sche Verf. unterscheidet sich von dem vorstehend beschriebenen im wesentlichen dadurch, dafs ein Schachtofen angewendet wird, dessen Beschickung nicht nur zur B. der Cyanalkalien, sondern daneben auch zur Erzeugung der für den Prozefs nötigen Wärme benutzt wird. Im vorliegenden Verf. werden jedoch Retorten benutzt, die lediglich mit Materialien zur B. der Cyanalkalien beschickt werden, und die ihre Wärme nur von aufsen durch Erhitzung der Wandungen erhalten. Das Siepermann'sche Verf. macht es erforderlich, dafs in den Raum (Schachtofen), wo der Bildungsprozefs vor sich geht, zur Erzielung der nötigen hohen Temperatur ein heifser Gebläsestrom und damit grofse Mengen atmosphärischer Luft eingeblasen werden. Der bei dem Prozefs wirksame Stickstoff wird daher erheblich verdünnt, u. die Vereinigung von Stickstoff und Kohlenstoff muls notwendigerweise beeinträchtigt werden. Allerdings dient der Gebläsestrom ebenfalls zur Zuführung von Nitraten oder Nitriten, doch werden letztere im geschmolzenen Zustande vom Gebläsestrom aufgenommen, während nach vorliegendem Verf. die genannten Salze im pulverisierten trockenen Zustande mittels eines Ammoniakgasstromes oder eines Stromes indifferenter komprimierter Gase eingeführt werden. (Patentbl. **20**. 828. DRP. 105051. 18/3. 98.)

Schlufs der Redaktion: den 27. Nov. 1899.

Chemisches Central-Blatt.

1899 Band II. Nr. 26. 27. Dezember.

Apparate.

F. F. Raabe, *Normalien für Geräte des Chemikers.* Vf. bespricht die Vorteile, bezw. die Notwendigkeit, den gewöhnlichen Geräten des Chemikers: Kolben, Verschraubungen, Klemmen, Ringen, Büretten, Aräometern, Thermometern etc. bestimmte Normalabmessungen zu geben. Er bittet um Mitteilungen in dieser Hinsicht (Adresse: Braunschweig, Kaiser Wilhelmstr. 29) u. wird geeignete Vorschläge in einer gröſseren Arbeit veröffentlichen. Die Firma MAX KÄHLER & MARTINI, Berlin, hat sich bereit erklärt, ihren Apparatenteilen Normalabmessungen zu geben. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1032—34. 24/10. [Sept.] Braunschweig.) HESSE.

S. L. Bigelow, *Eine Vereinfachung von Beckmann's Siedepunktapparat.* (Fig. 49.) Um die auf den Schwankungen des Gasdrucks beruhenden Unregelmäſsigkeiten des Siedens im BECKMANN'schen Apparat zu umgeben, erhitzt der Vf. die Fl. durch den elektrischen Strom. In dem Siedeapparat befindet sich die Platindrahtspirale *D*, welcher durch die Platindrähte, die in die Glasröhren *C* eingeschmolzen sind, der Strom zugeführt wird. Das elektrische Kochen ist nicht so teuer, als man befürchten könnte. Es genügt ein Strom von 2 Amp. bei einem Widerstand der Spirale von 5 Ohm, um die üblichen Lösungsmittel im Kochen zu erhalten. Die Spirale wurde aus 20 cm Platindraht von 0,1 mm Durchmesser hergestellt; sie hatte einen Durchmesser von 1 mm und eine Länge von 1,5—2 cm, und hing frei in der sd. Fl., ohne daſs die einzelnen Windungen der Spirale sich berührten. In der Luft wird der Draht schon durch 1,9 Amp. zum Schmelzen erhitzt. In der Fl. kann er sich nur dann so stark erhitzen, wenn bleibende Dampfblasen an ihm haften; man darf deshalb die Spirale nicht so aufhängen, daſs einzelne Teile vertikal hängen. Als Wärmeschutz dient ein Filzmantel. Gleichmäſsige Stromstärke verbürgt konstantes Sieden. Der Kp. des W. erwies sich weit besser konstant als bei der gewöhnlichen Erhitzung. Eine Überhitzung tritt auch ohne Glasperlen weniger leicht ein, weil sich beständig Dampfblasen an der Spirale bilden. Molekulargewichtsbestimmungen von Naphtalin, Benzoës. und Salicyls. in Äthylalkohol und Chlf. als Lösungsmittel, die in dem App. ausgeführt wurden, ergaben gute Resultate. Für wss. Legg. von Elektrolyten hält der Vf. die elektrische Erhitzung nicht für brauchbar, weil er Störungen

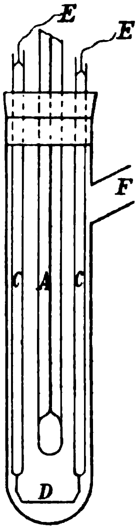


Fig. 49.

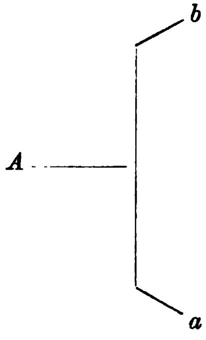


Fig. 50.

durch Elektrolyse fürchtet. (Amer. Chem. J. **22**. 280—87. Oktober. Ann. Arbor. Michigan.) BODLÄNDER.

G. Oddo, *Neue Methode für die fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck.* Vf. schlägt vor, an das Ende des Kühlers, resp. des Destillationskolbens (bei hochsd. Fll.) ein T-Rohr (Fig. 50) zu fügen, das mittels eines Gummischlauchstückes bei *A* befestigt wird. Bei *a* und *b* setzt man dann in analoger Weise mittels angefetteter Gummistücke die beiden Rezipienten an, und durch einfaches Wenden des T-Rohres fängt man zunächst in dem einen, dann in dem anderen Kolben auf. Auch kann man ja leicht an *a* und *b* neue T-Rohre in gleicher Weise fügen und so noch mehr Fraktionen auffangen. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 355—57. 30/10. [August]. Allgem. chem. Univ.-Inst. Cagliari.) ROTH.

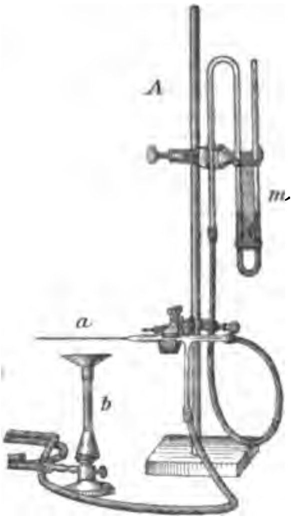


Fig. 51.

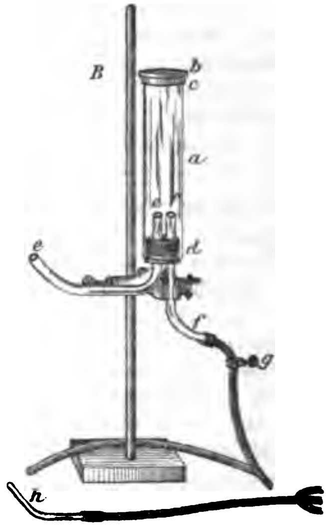


Fig. 52.

Nic. Teclu, *Zur Kennzeichnung der Flamme.* I. Läfst man *Leuchtgas* aus der engen (1—2 mm Querschnitt) Platinröhre (Fig. 51) strömen, zündet es an und erhitzt dann die 12 cm lange Röhre mit dem Flachbrenner *b*, so verkürzt sich die Flamme beträchtlich, die Flamme wird heller, und im Rohr scheidet sich Kohle ab, aber am Manometer m (mit A. beschickt) zeigt sich keine grofse Druckveränderung. Wird das Gas aber einem Laboratoriumsgasometer entnommen, so verändert sich die Flamme nicht wesentlich (sie wird nur gestreckter), das Manometer zeigt aber den dreifachen Druck wie beim vorigen Vers. an. Im letzteren Fall wird der durch das Erhitzen steigende Druck bei dem kleinen Volum des Behälters und der Leitungen nur wenig ausgeglichen. Die Verkürzung der Flamme im ersten Fall rührt von der Erhöhung der Verbrennungstemperatur und der mit ihr zusammenhängenden Verbrennungsgeschwindigkeit her.

II. Die *Umkehrung der Flamme* demonstriert Vf. mit dem Apparat 52. Der Cylinder a trägt einen Specksteinring *c*. Das Gas wird durch *f* eingeleitet, während der Cylinder durch die Mattglasplatte *b* geschlossen ist, bis alle Luft verdrängt ist, und es sich aufsen an der Röhre *e* entzünden läfst (gelbe Flamme). Entfernt man b, so entsteht in *a* eine Saugwirkung, die die Flamme in *e* bis zur inneren Öffnung von *e* wandern läfst, wo dann Luft in Leuchtgas brennt (blaue Flamme, weil die

Temperatur zur Abscheidung von Kohlenstoff nicht hoch genug ist). Durch langsames Überschieben der Platte erhält man wieder die Aufsenflamme. Sperrt man mit *g* das Gas ab, bis diese Flamme 2—3 cm lang ist, und öffnet bei *c*, dann erscheint erst wieder die blaue Innenflamme, die aber gleich nach *f* überspringt und dann gelb ist. Die erstere vermag mit der Röhre h eingeführtes Leuchtgas nicht zu entzünden, wohl aber die letztere. Durch Öffnung des Quetschhahns erhält man dann eine grofse Leuchtgasflamme bei *c* und eine Luftflamme bei *e* innen, die nach aufsen wandert, wenn bei *c* wieder allmählich geschlossen wird. (J. pr. Chem. [2] **60**. 396—402. 14/10. [August.] Wien. Chem. Lab. der Wiener Handelsakademie.)
RASSOW.

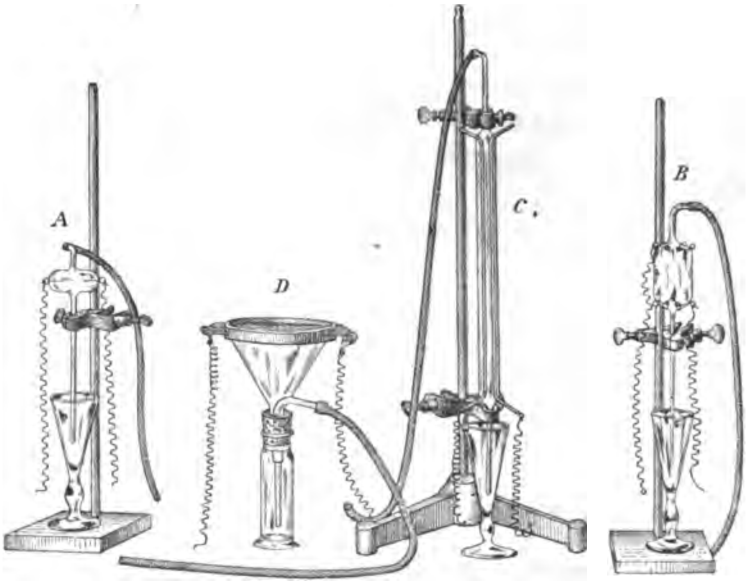


Fig. 53. Fig. 54. Fig. 55. Fig. 56.

Nic. Teclu, *Neue Ozonapparate*. Zur Demonstration der *Ozon*bildung benutzt Verf. folgende, bei HUGERSHOFF, Leipzig, angefertigte App. Man erhält durch Jodkaliumstärke momentan nachweisbares Ozon mit einem RUHMKORFF von 4 cm Funkenlänge und zwar bei *A* mit heller Entladung, bei *B*, *C* und *D* mit dunkler Entladung, die bei *B* zwischen Platindrähten direkt, bei *C* durch zwei glasumhüllte Platindrähte, bei *D* durch 30 glasumhüllte Kupferdrähte erfolgt. (J. pr. Chem. [2] **60**. 402—3. 14/10. [August.] Wien. Chem. Lab. der Wiener Handelsakademie.)
RASSOW.

Max Kaehler und **A. Martini**, *Über einige neue Laboratoriumsapparate.* I. *Elektrischer Röhrenofen* nach **D. Helbig**. Dieser Ofen besteht aus einem Rohre aus Kohle, welches durch Hindurchleiten eines geeigneten elektrischen Stromes auf die gewünschte Temperatur gebracht wird (Fig. 57). Der glühende Teil des Rohres ist in einem eisernen Kasten untergebracht; dessen Enden ragen, durch die an beiden Seiten angebrachten Verschlufsplatten aus feuerbeständigem Isoliermaterial luftdicht hindurchgehend, um die zur Anbringung der Stromzuleitung nötige Länge heraus. Es wird somit erzielt, dafs beim jedesmaligen Ingangsetzen nur die minimale, dem Sauerstoffgehalte der im Kasten enthaltenen Menge Luft entsprechende Menge Kohle

der Heizröhre verbrannt wird; andererseits gestattet jedoch ein an der Vorderseite des Kastens aus Glimmer hergestelltes Fensterchen die Beurteilung der erreichten Temperatur. Will man hierauf verzichten, so kann man zweckmäfsig den ganzen inneren Raum des Kastens um das Rohr herum mit gebrannter Magnesia ausstopfen, wodurch obiges Verbrennen vermieden wird. Die Stromzuführung geschieht durch zwei mit Wasserkühlung versehene Elektroden.

Der Ofen ist auf eisernem Stative montiert, vermittels dessen man ihn in jede gewünschte Höhe und Neigung bringen kann.

Der App. eignet sich ganz besonders für alle diejenigen chemischen und physikalischen Unters., bei denen es darauf ankommt, eine Röhre (gewöhnlich aus Porzellan) längere Zeit auf höchste Weifsglut bei absoluter Konstanz der Temperatur zu erhitzen. Dieser Bedingung ist bei dem neuen Ofen durch Konstanthalten der zugeführten elektrischen Energie vermittels eines Regulierwiderstandes oder auf anderem Wege auf das leichteste zu genügen. Ferner gestattet der Apparat die Vorführung vieler Vers. auf dem Vorlesungstische, auf welche man bisher infolge des Mangels eines geeigneten Heizmittels verzichten mufste, so z. B. mit einem Strome von 250 Amp. (etwa 40 Volt) betrieben, die Darst. der Chloride des Siliciums, des Bors, des Aluminiums etc. durch Einw. des Chlors auf das glühende Gemisch des betreffenden Oxydes und Kohle, ferner die Vorführung von Dissociationsversuchen (Schwefels.) etc.

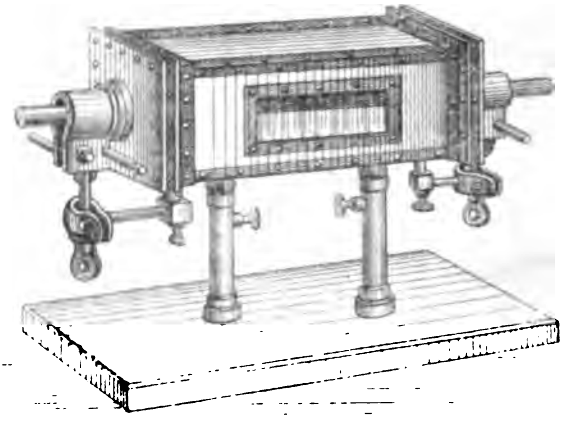


Fig. 57.

II. *Glocken-Elektrolyseur* nach **Wolffenstein.** Derselbe ist besonders als Vorlesungsapparat zu empfehlen. Die tubulierten Glocken sind, wie Fig. 58 zeigt, mit Gummistopfen und mit Schüttelröhren versehen, um die entwickelten Gase ableiten zu können, oder um dieselben nach Entnahme zu untersuchen. Die Glocken haben einen Durchmesser von 9 cm und sind durch eine Thonplatte getrennt; zwei Gummiringe dichten dieselben mit den Rändern der Glocken ab. Die Elektroden sind von Kohle, haben einen Durchmesser von 8 mm und sind durch Gummistopfen in die Glocken eingesetzt. Ein Metallrahmen dient dazu, die Glocken entsprechend fest an einander zu pressen.

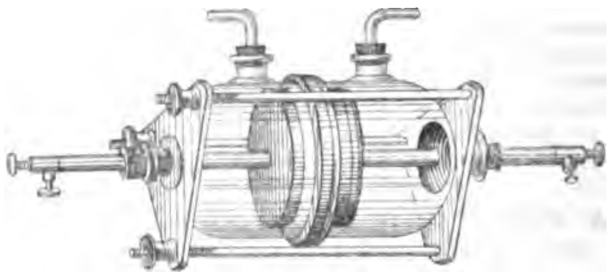


Fig. 58.

Die beiden Apparate werden von der Fabrik elektrochemischer Apparate, Max Kaehler und A. Martini, Berlin W., Wilhelmstrafse 50 hergestellt. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1075—76. 7/11. Berlin). Arendt.

Franz Peters, *Über ein neues elekrolytisches Stativ.* Verschiedene Mängel an den bisher in den Laboratorien allgemein verwendeten elektrolyt. Stativen haben den Vf. veranlafst, einen neuen App. zusammenzustellen, der jene vermeidet und bei den manigfachsten elektrochemischen Arbeiten gleich gut verwendbar ist. Von diesem neuen elektrolytischen Universalstativ, Fig. 59 *C*, das mit Ausnahme der Isolierungen ganz aus Metall hergestellt, durch Gebrauchsmuster No. 115360 geschützt ist und von der Firma Max Kaehler u. A. Martini, Berlin W., Wilhelmstr. 50, in den Handel gebracht wird, giebt Fig. 59 *A* eine Gesamtansicht, während die Figg. 59 *B* bis *D* Einzelheiten veranschaulichen, und zwar Fig. *B* die um 90° gedrehte Stelle, an der die Arme ansetzen, Fig. 59 *C* den vergröfserten unteren Teil u. Fig. 59 *D* eine Klemme mit ihren Einschnitten in gröfserem Mafsstab.

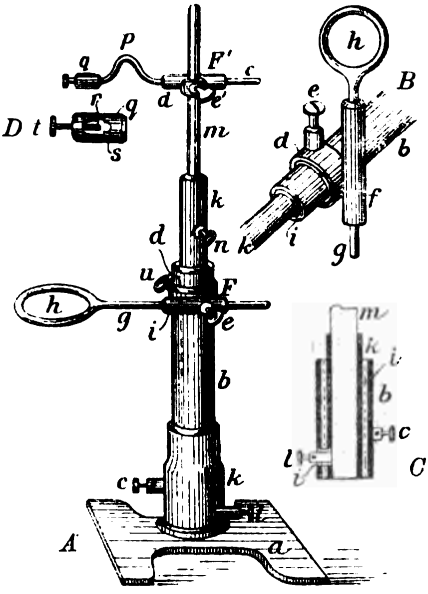


Fig. 59.

Das Stativ steht auf dem mit isolierenden Unterlagsknöpfchen versehenen Fufs *a*. Dieser hat entgegen dem gleichmäfsig runden Fufse der bisher üblichen Stative Ausbuchtungen erhalten, so dafs man namentlich grofse Elektrolysiergefäfse dicht an das Stativ heranrücken und dadurch die Elektroden bequem in den Elektrolyten einführen kann. Auf dem Fufs sitzt die äufsere Metallröhre *b* mit Stromzuführungsklemme *c* und, von ihr durch *i* isoliert, die innere Metallröhre *k*, deren Klemme *l*, die durch *i* von *b* isoliert ist, den anderen Pol der Elektrizitätsquelle mit dem Stab *m* verbindet. Die Klemmen *l* und *c* sind möglichst tief unten am Stativ angebracht (*c* könnte auch auf Fufs *a* sitzen), um dieses möglichst stabil zu machen. Bei der gewöhnlichen Anordnung, bei der die Stromzuleitungsdrähte an den Armen des Stativs befestigt werden müssen, ist immer die Gefahr vorhanden, dafs durch unbeabsichtigtes Reifsen des Arbeitenden an den in der Luft herumhängenden Drähten das Stativ umgeworfen wird.

Auf der Röhre *b* läfst sich die Muffe *d* verschieben und durch Schraube *e* in beliebiger Höhe feststellen. An der Muffe ist eine Röhre *F* befestigt, in der eine Stange *g* in gutem Kontakt mit ihr gleitet. Diese Stange trägt an einem oder an beiden Enden entweder einen Ring *h* mit Platinkontakten zur Aufnahme von Elektrolysierschalen oder eine Klemme der weiter unten erörterten Konstruktion. Durch diese neue Gestaltung des unteren Teils des Stativs wird erreicht, dafs man einerseits den Arm *g* und mit ihm die betreffende Elektrode weiter nach oben schieben kann als bisher, ohne ein Umkippen des Stativs befürchten zu müssen, und dafs man andererseits die Elektrode entweder sehr nahe an den Ständer heranbringen oder sie mehr oder weniger weit von ihm entfernen kann, wie es gerade die Art der elektrochemischen Arbeit oder die Gröfse und Form der elektrolytischen Zelle erheischen.

Die Röhre *k* ist entweder in *b* verschiebbar und dann durch die von *b* isolierte

Schraube *u* festzustellen, oder sie ist fest und nimmt den beweglichen Stab *m* mit gutem Kontakt in sich auf, den die Schraube *n* festklemmt. In beiden Fällen kann man die Höhe des elektrolytischen Stativs beliebig vergröſsern. Dies war bisher nicht möglich, ist aber wichtig, wenn das Elektrolysiergefäſs hoch oder die eine Elektrode lang ist. An dem Stab *m* ist verschiebbar und durch die Schraube e^1 in der gewünschten Höhe festzuhalten die Röhre F^1, in der Stab *o* mit einer Klemme *q* oder zweien gleitet. Diese Anordnung dient dem bereits oben erörterten Zweck.

Muſs man beide Elektroden derart parallel in dem Elektrolyten anbringen, daſs ihre Flächen sich vollständig decken, so nimmt man als unteren Arm einen mit einer Ausbuchtung *p*. Diese ist deshalb angebracht, damit man die obere Elektrode bez. ihren Aufhängungsdraht bequem an dem unteren Arm vorbeiführen kann, ohne daſs, namentlich bei Erschütterungen der Drähte, Kurzschluſs zwischen der positiven und negativen Stromzuleitung eintritt.

Die an den gewöhnlichen elektrolytischen Stativen befindlichen Klemmen zur Aufnahme von Draht- oder Blechelektroden haben einen Einschnitt, der seiner ganzen Länge nach in gleichmäſsiger Weite verläuft. Dies führt den Übelstand mit sich, daſs eine sichere Befestigung des Drahtes u. s. w. nicht zu erreichen ist. Bei dem neuen elektrolytischen Universalstativ wird deshalb der Draht erst durch eine weitere Öffnung *r* in die Klemme *q* eingeführt und dann in der engeren konisch verlaufenden Aushöhlung *s* durch Anziehen der Schraube *t* sicher befestigt. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1076—77. Berlin.) ARENDT.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Binz u. **A. Hagenbach**, *Über die reduzierende Wirkung elektrolytisch abgeschiedener Metalle.* Es wurden Versuche angestellt zur Entscheidung der Frage, ob die Reduktion organischer Farbstoffe durch Metalle herrühre von einer direkten Einw. des Metalls oder von dem durch das Metall entbundenen Wasserstoff. (Vgl. A. BINZ, Z. f. Elektrochemie **5**. 103; C. **98**. II. 834, und A. BINZ u. RUNG, Z. f. angew. Ch. **1899**. 489; C. **99**. II. 235.) Wenn bei der elektrolytischen Reduktion von Indigo in einer Zinkoxydnatriumlsg. nur der am Zink abgeschiedene Wasserstoff wirksam ist, so müſste bei der Elektrolyse in Natronlauge mit Zinkkathode der am Zink als aktivierendem Metall entwickelte Wasserstoff ebenso wirken, wie das durch den Strom abgeschiedene Zink. Letzteres wirkt aber weit energischer. Das konnte davon herrühren, daſs die Wasserstoffblasen, die sich bei der Elektrolyse in Natronlauge entwickeln, den unl. Indigo immer von der Kathode entfernen und so deren reduzierender Wirkung entziehen. In der That ergaben Versuche, daſs die Reduktion von Indigo in Zinkoxydnatrium nur $^1/_8$ des sonst erhaltenen Resultates betrug, wenn durch einen von auſsen eingeleiteten Wasserstoffstrom der Indigo aufgewirbelt wurde. Immerhin war auch in diesem Falle die Reduktion sechsmal so stark, als wenn durch den Strom gar kein Zink zur Abscheidung gebracht werden konnte.

Es wurde die Reduktion l. Farbstoffe geprüft, bei denen die mechanische Aufwirbelung des unl. Stoffes keine Störung herbeiführen konnte. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, war dabei gleich starkes Rühren der verglichenen Lsgg. während der Elektrolyse erforderlich. Geprüft wurden Diaminreinblau, Ponceau R und Patentblau N. Bei Anwendung von Quecksilberelektroden u. Natronlauge als Elektrolyten war die Reduktion um so vollkommener, je reiner das Alkali war, weil nur reines Alkali eine erhebliche Amalgambildung verursachte, während aus unreinem Alkali Wasserstoff an der Kathode entwickelt wurde. Das könnte darauf zurückgeführt werden, daſs an der Amalgamoberfläche sich nur langsam Wasserstoff abscheidet, so daſs dieselbe Wasserstoffmenge länger an der Metalloberfläche haftet und

dadurch an Wirksamkeit gewinnt gegenüber den Wasserstoffblasen, die sich schnell von ihr ablösen. Es müfste dann aber bei sinkender Stromdichte ein Punkt eintreten, bei dem an der Amalgamfläche der Wasserstoff nicht schneller entwickelt wird, als an der amalgamfreien Quecksilberfläche. Um diesen Einwand zu prüfen, stellen die Vff. unter sonst gleichen Bedingungen ihre Verss. so an, dafs einmal infolge der Verwendung 40°/₀ig. Kalilauge sich reichlich Amalgam bildete, während in dem Kontrollvers. eine 4°/₀ig. Kalilauge benutzt wurde, aus der sich kein Amalgam abschied. Bei sehr geringen Stromdichten fand die Reduktion dort am raschesten statt, wo Amalgam gebildet war. Bei hohen Stromdichten war eher das Umgekehrte bemerkbar.

Da bei den Verss. mit Amalgambildung die Wasserzersetzung durch das Amalgam nicht zu vermeiden war, wurden ähnliche Verss. mit Lsgg. gemacht, aus denen sich, je nach der Zus. der Lsg., Zinkamalgam oder Wasserstoff abscheiden konnte. Es war nicht anzunehmen, dafs das Zinkamalgam sekundär wirken könne, indem es aus einer neutralen Zinkacetatlsg. oder einer Zinkoxydnatriumlsg. Wasserstoff entwickelte. Es erfolgt auch in diesen Verss., bei denen sich das Zinkamalgam an einer Quecksilberkathode, Wasserstoff aber an einer Kupferkathode abschied, die Reduktion am Zinkamalgam weit rascher als am Kupfer, woraus die Vff. schliefsen, dafs nur das Zink als solches die Reduktion hervorrief. In essigsaurer Lsg. reduzierte an einer Quecksilberkathode Wasserstoff stärker, als Zinkamalgam oder Bleiamalgam in neutraler Lsg. der Acetate. Dies wird durch die geringe Löslichkeit des Diaminreinblaus in der neutralen Lösung gegenüber der leichten Löslichkeit in der sauren Lsg. erklärt. (Z. f. Elektrochemie **6**. 261—71. 2/11. Bonn, physik. Inst.)

Bodländer.

Harry M. Fernberger u. **Edgar F. Smith**, *Die Elektrolyse von Metallphosphatlösungen.* Unter Innehaltung der angegebenen Bedingungen haben die Vff. in den folgenden Beispielen der Abscheidung, resp. Trennung von Metallen gute Ergebnisse gefunden. Die Dinatriumphosphatlsg. hatte die D. 1,0358. Zu einer Lsg. von Kupfersulfat (= 0,1239 g Cu) wurden 20 ccm der Na_2HPO_4-Lsg. gegeben, der Nd. in H_3PO_4 (D. 1,347) gel. und elektrolysiert bei 54—64° mit 2,2 bis 2,6 Volt und 0,035 bis 0,068 Ampère (N. D. 100). Dauer 6—7 Stunden. Bei der Trennung des Kupfers vom Eisen wurden zu Lsg. von $CuSO_4$(= 0,1239 g Cu) u. $Fe_2(NH_4)_2(SO_4)_4$(=0,2002 g Fe) 60 ccm Na_2HPO_4-Lsg. gegeben, Nd. mit H_3PO_4 gelöst und elektrolysiert bei 53° mit 2,4 Volt und 0,04 Ampère. Nach 7 Stunden war das Filtrat kupferfrei. In der gleichen Weise, mit nur geringfügigen Unterschieden in der Stromdichte und unwesentlichen Temperaturänderungen gelingt die Trennung des *Kupfers vom Aluminium, Chrom, Kobalt, Zink, Nickel, Mangan* und von Gemischen mehrerer Metalle. Die Abscheidung von Nickel (auf 0,1360 g Ni 45 ccm der Na_2HPO_4-Lsg.) gelingt mit Strömen von 0,50 Ampère Dichte und 7—8 Volt. Die Trennung des Nickels von Mangan und Chrom gelingt nicht, ebensowenig die Abscheidung von Zink, Kobalt, Eisen, Mangan und Uran. *Quecksilber* (auf 0,1159 g Hg 30 ccm Na_2HPO_4-Lsg. und 5 ccm H_3PO_4) wird in 4 Stunden mit 0,04 Ampère u. 1,6 Volt bei 50° abgeschieden. Die Trennung von Zink gelingt sehr leicht, nicht dagegen diejenige des Kadmiums. Bei den Verss. mit Uran zeigte sich die Erscheinung, dafs der Metallniederschlag neben Quecksilber, Uran und Phosphors. in wechselndem Betrage enthielt. Dasselbe trat ein, wenn für Quecksilber, Kupfer angewendet wurde. Die Trennung des Quecksilbers von Mn, Co und Ni gelingt nicht in zufriedenstellender Weise. Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1001—7. 9/11. [2/8]. John Harrison Laboratory of Chemistry.

Böttger.

F. Garelli u. **F. Calzolari**, *Über das kryoskopische Verhalten von Substanzen, die eine ähnliche Konstitution haben, wie das Lösungsmittel.* (Gaz. chim. ital. **29**. II. 357—75. — C. **99**. II. 512.) Roth.

Giuseppe Bruni, *Feste Lösungen und isomorphe Mischungen.* Wie der Vf. u. Gorni gezeigt haben, verhalten sich die vollkommen isomorphen Stoffe p-Bichlorbenzol, p-Chlorbrombenzol u. p-Bibrombenzol in ihren gemeinsamen Schmelzen ganz wie feste Lsgg., indem eine kleine Menge der höher schm. Komponente der F. der niedriger schm. wenig erniedrigt und erst ein gröfserer Zusatz eine Erhöhung des F. hervorruft. Ein Unterschied zwischen isomorphen Mischungen und festen Lsgg. existiert also hierin nicht. Im allgemeinen entspricht einer gröfseren Analogie in der Struktur und der Krystallform eine gröfsere gegenseitige Mischbarkeit, ohne dafs indessen auch bei vollkommener Mischbarkeit immer volle Isomorphie herrschen mufs. Die mangelnde Diffusion in isomorphen Mischkrystallen kann nicht als Beweis gegen deren Verhalten als fester Lsgg. angesehen werden. Die Fälle unvollkommener Mischbarkeit nicht isomorpher Stoffe dürfen nicht als Adsorptionserscheinungen aufgefafst werden, wenn man die nur gradweise verschiedenen Fälle vollkommener Mischbarkeit auf andere Ursachen zurückführt. Neben diesen und anderen gegen wirkliche oder vermeintliche Anschauungen des Referenten gerichteten Bemerkungen bekämpft auch der Vf. die von Bodländer aus Versuchsdaten des Vf.'s gezogenen Schlüsse über die Unmöglichkeit aus den Schmelzpunktserhöhungen und Erniedrigungen in isomorphen Mischungsreihen richtige Molekulargewichte zu berechnen. Es seien diese Versuchsergebnisse des Vf.'s für eine solche Berechnung nicht geeignet. Es wird der Satz aufrecht erhalten, dafs isomorphe Mischungen ein spezieller Fall der festen Lsgg. seien. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **8**. 212—19. 15/10.)
Bodländer.

J. K. Haywood, *Einige Siedepunktskurven* (s. S. 410). Als Ergebnisse der in Anlehnung an die früheren Verss. unternommenen Unters. sind zu erwähnen, 1. die Siedepunkte der nachstehenden Flüssigkeitspaare liegen zwischen denen der Komponenten: Bzl. und Chlf., Bzl. und CCl_4, Bzl. und Ä., Bzl. und Aceton, Methylalkohol und A., und Methylalkohol und Ä. 2. Ein Gemenge von Bzl. mit 33—47°/₀ Methylalkohol destilliert ohne Veränderung der Zus. bei 58,3° unter einem Drucke von 760,7 mm. 3. Ein Gemenge von CCl_4 mit 18,4°/₀ Methyl.-A. sd. unter 765,5 mm bei 55,95°. Die Sätze, dafs Gemische mit einem gleichen und sonst chemisch ähnlichen Stoffen ähnliche Siedekurven haben, u. dafs Ähnlichkeit der Komponenten eine Ausnahme von der Regelmäfsigkeit bedingt, dafs eine geringe Verschiedenheit zum Auftreten eines Maximal- oder Minimalpunktes Anlafs giebt, finden Bestätigung. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 994—1001. 9/11. [10/7]. Chemical Division, United States Department of Agriculture).
Böttger.

P. Walden, *Über die optische Drehung der Äpfelsäure im freien und gelösten Zustande.* Der Vf. hat das optische Verhalten der gewöhnlichen *Vogelbeeren-* oder *l-Äpfelsäure* unter den verschiedensten Bedingungen unters. Durch die Arbeiten von Landolt und Schneider (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 620. 2333; Liebig's Ann. **207**. 257) ist bereits bekannt, dafs die wss. Lsgg. dieser S. je nach Temperatur und Konzentration links- oder rechtsdrehend, sowie auch inaktiv erscheinen können. Dasselbe beobachtete der Vf. an der wasserfreien, geschm. und unterschm. S. Die unter gewissen Bedingungen zu konstatierende Rechtsdrehung darf demzufolge nicht als eine besonders charakterist. Eigenschaft der l-Äpfels. angesehen werden u. zwingt deshalb auch nicht zur Umkehrung des bisher üblichen optischen Vorzeichens derselben. — In organischen Lösungsmitteln ist der Charakter der optischen Drehung der *l-Äpfels.* ebenfalls ein sehr verschiedener, ohne dafs sich bestimmte Regelmäfsigkeiten hätten auffinden lassen. — In diesem und in zahlreichen anderen Fällen wird man jedoch einen Anhalt dafür, welches Vorzeichen einer optisch aktiven Substanz zu geben sei, auffinden, wenn man die Drehungsrichtung des Ions und solcher Derivate der Verb., welche zu ihr noch in naher genetischer Beziehung stehen, zur Entstehung heran-

zieht. Da z. B. dem Ion, wie auch den Estern der Vogelbeerenäpfels. Linksdrehung eigen ist, so wird man berechtigt sein, die S. auch fortan als *l*-Äpfels. zu bezeichnen. — Zieht man dieses Kriterium zur Feststellung des optischen Vorzeichens auch anderer Körper heran, so findet man, daſs die l-Mandels., *d*- und *l*-Methoxy-, sowie Äthoxy- und Chlorbernsteinss., die Weinss., l-Chinas., Camphers., d-Valerians. und andere Verbb. das bisher übliche Vorzeichen behalten dürfen, daſs hingegen die *Fleischmilchsäure* in Zukunft als *l*-Milchs., die *Gärungsmilchsäure* als d-Milchs. zu bezeichnen wäre, und daſs auch bei den optisch aktiven *Glycerinsäuren* die Umkehrung der Vorzeichen notwendig wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 2849—62. 13/10. [September.] Polytechnikum. Riga.) STELZNER.

P. Walden, *Über ein neues, anorganisches, ionisierendes Lösungsmittel.* Von einfach gebauten, anorgan. Solvenzien sind, auſser W., bisher nur wenige für das Studium der elektrolytischen Dissociation verwertet worden: Salpeters. durch BONTY und das fl. NH_3 durch CARDIE und J. SCHRÖDER. Das *flüssige Schwefeldioxyd*, welches der Vf. diesen jetzt anreiht, zeigte manche interessante Eigenschaft; in ihm lösen sich zahlreiche anorgan. und organ. Stoffe mit unerwarteter Leichtigkeit und zum Teil unter Auftreten charakteristischer Färbungen; chemische Umsetzungen vollziehen sich im fl. SO_2 ohne Schwierigkeit. Die schon hierdurch angedeutete elektrolytische Dissociation der in Lsg. befindlichen Körper lieſs sich messend verfolgen und erwies sich in zahlreichen Fällen gröſser, als in W.; Molekulargewichtsbestimmungen im fl. SO_2 nach der Methode von LANDSBERGER-WALKER ergaben vielfach anormale Werte, deren Deutung noch nicht möglich war.

Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel. Ll. ware folgende *Salze*, und zwar ohne Färbung: KBr, $NH_4S\cdot CN$, $CH_3\cdot NH_3\cdot Cl$, $(CH_3)_2NH_2\cdot Cl$, $(CH_3)_3NH\cdot Cl$, $(CH_3)_4N\cdot Cl$, $(CH_3)_4N\cdot Br$, mit gelber Farbe: KJ, NaJ, NH_4J, RbJ, $(CH_3)_3S\cdot J$, $(CH_3)_4N\cdot J$, $(C_2H_5)_4N\cdot J$, mit gelbbrauner Farbe: sublimiertes $FeCl_3$, mit blauer Farbe: $Co(S\cdot CN)_2$. — *Organische Körper:* Ll.; Lsg. farblos: Bzl., Toluol, Triphenylmethan; Lsg. gelb: Diphenyl, Fluoren, Phenanthren, Limonen, Pinen; Lsg. grünlichgelb: Naphtalin; Lsg. grünlich: Nitrobenzol; erheblich weniger l. sich, und zwar mit gelber Farbe: Anthracen, mit gelblicher: β-Dibromnaphtalin; nahezu unl. waren Lg. und Jodoform. — *Alkohole und analoge Verbindungen.* Ll. unter B. farbloser Fll. waren die Fettalkohole bis zum Caprylalkohol, ferner Benzylalkohol, Menthol und Borneol eine gelbe Lsg. gaben: o-Kresol, β-Naphtol, Hydrochinon, Phenol u. Trinitroresorcin; Pikrins. löste sich dagegen farblos. — Von *Säuren* wurden, ohne daſs Färbungen auftreten, gel.: Mono- und Dichloressigs., α-Brombutters., Benzoës., Salicyls., m-Oxybenzoës. β-Naphtoës., Brenzschleims. — Auch zahlreiche *Ester* erwiesen sich als in fl. SO_2 ll.; eine gelbe Färbung rief nur der Ricinölsäurepropylester hervor. — Von *Basen* waren ll. mit gelber Farbe: Diäthylamin, Anilin, Benzylamin, p-Toluidin, Carbazol, Chinolin, Pyridin, Formamid, Acetnaphtalid; mit blutroter Farbe: Diphenylamin, α-Naphtylamin, Phenyl-β-naphtylamin; orange: β-Naphtylamin, Benzidin, Chrysanilin; farblos: Acetanilid.

Von Reaktionen im flüssigen SO_2 seien angeführt: KJ und Trimethylammoniumchlorid setzen sich unter Ausscheidung von KCl um; beim Zusammentreffen von α-Bromisobutters. mit KJ fiel bromisobutters. K aus. Eine verd. Lsg. von sublimiertem $FeCl_3$ färbte sich mit Rhodanammonium tief blutrot und mit Salicyls. violettbraun.

Elektrische Leitfähigkeit von Salzen in fl. SO_2. Untersucht wurden: KJ, NaJ, $NH_4\cdot J$. Rb.J, $(CH_3)_3S\cdot J$, $(CH_3)_4N\cdot J$, $(C_2H_5)_4N\cdot J$, KBr, K·SCN, $NH_4\cdot SCN$; zu Vergleichzwecken wurden ferner die meisten der angeführten Salze auch in wss. Lsg. bei 0° gemessen. Es ergab sich folgendes: Die Leitfähigkeit der Salze im fl. SO_2 ist durchgehends erheblich, in einigen Fällen stärker, als in gleich konzen-

trierter wss. Lsg.; mit zunehmender Verdünnung der Lsg. wiesen die Salze ein verschiedenes Verhalten in bezug auf das Anwachsen der molekularen Leitfähigkeit auf; die gröfste Zunahme zeigten die Jodide, die kleinste die Rhodanide; bei den Jodiden wuchs in fl. SO_2 die Leitfähigkeit überdies viel stärker, als in W. — Während in wss. Lsg. die Salze des K, Rb und NH_4 bei gleichem negativen Ion und gleicher Konzentration der Fl. auch die gleiche Leitfähigkeit besitzen, leitet in fl. SO_2 das NH_4-Salz schlechter, als das K- und Rb-Salz, ferner nahm, umgekehrt wie in W, die Leitfähigkeit in fl. SO_2 zu mit steigender Komplexität des positiven Ions. Die Leitfähigkeitszunahme, Δ, welche in wss. Lsg. zwischen v_{512} und v_{16} um den Wert 10 schwankt, betrug im fl. SO_2 z. B. für KJ 45,5; es ist also in dem neuen Ionisierungsmittel auch die Ionengeschwindigkeit eine andere, als in W.

Um Molekulargewichtsbestimmungen im fl. SO_2 ausführen zu können, mufste zunächst E, die Gröfse der molekularen Siedepunktserhöhung, für das neue Lösungsmittel festgestellt werden. Aus der VAN'T HOFF-BEERMANN'schen Formel liefs sich diese Konstante zu 15,02 berechnen, durch Ermittelung des Mol.-Gew. der drei Nichtelektrolyte: Naphtalin, Toluol und Acetanilid in fl. SO_2 ergab sie sich zu 15,00. Als nun die Molekulargröfse von KJ, NaJ, RbJ, NH_4J, KSCN, $(CH_3)_3SJ$, $(C_2H_5)_4NJ$ und $(CH_3)_4NJ$ in fl. SO_2 bestimmt wurde, stellten sich ähnlich komplizierte Resultate heraus, wie sie von FRANKLIN und KRAUS (Amer. Chem. J. **20**. 848. C. **99**. I. 330) auch beim fl. NH_3 erhalten worden sind; der Wert für M war teils doppelt so grofs, teils halb so grofs als der theorethische. Eine Erklärung für das abnorme Verhalten der Elektrolyte im fl. SO_2 versucht der Vf. noch nicht zu geben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2862—71. 13/11. [August]. Polytechnikum Riga.) STELZNER.

T. J. Baker, *Die Verbindungswärmen von Kupfer mit Zink.* Vf. bestimmt die Differenz zwischen der Lösungswärme einer Legierung der beiden Metalle und der des gleichen Gewichtes eines Gemisches in gleichen Verhältnissen. Die Bestimmung der letzteren Lösungswärmen wurden praktisch ausgeführt, weil es nicht möglich war, dieselben genau aus den Lösungswärmen der einzelnen Metalle zu berechnen. Zwei Lösungsmittel wurden benutzt: Chlorw. (0,15 normal) u. $HNO_3 \cdot 3H_2O$. Nur Legierungen mit weniger als 42% Kupfer konnten so fein gepulvert werden, dafs sie sich schnell in Chlorwasser auflösten. Mit Salpeters. wurden 21 Legierungen (aus den reinsten Metallen dargestellt und sorgfältig analysiert) untersucht. Die nach beiden Methoden erhaltenen Resultate stimmen sehr gut überein. Die Resultate werden in der Form von Kurven ausgedrückt, bei denen der Prozentgehalt an Kupfer auf der Abscisse u. die Bildungswärmen für 1 g Legierung auf der Ordinate abgetragen werden. Von 0 bis 30% Kupfer konnte keine Verbindungswärme gefunden werden. Die Existenz der Verb. $CuZn_2$ wird daher zweifelhaft. Von 30—62% Kupfer steigt die Kurve zu einem Maximum von 46 Cal. für 1 g Legierung. Diese Legierung (62% Cu) entspricht aber keinem einfachen Atomverhältnis. Von 62% Kupfer an sinkt die Kurve allmählich bis zu 0 bei 100% Kupfer. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 195—96. 9/11.) POSNER.

Anorganische Chemie.

G. Oddo und **E. Serra**, *Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride.* Einige anorganische Chloranhydride zeigen in Lsgg. verschiedenes Molekulargewicht je nach der Natur des Lösungsmittels und je nach der Temperatur. So wurden für $POCl_3$ nach der Siedepunktsmethode in Tetrachlormethan u. Bzl. Werte, entsprechend der Formel $(POCl_3)_2$ in CS_2 niedrigere, in Chlf. und Ä. normale Werte gefunden. Merkwürdigerweise ergab eine kryoskopische Bestimmung von $POCl_3$ in Bzl. das normale Molekulargewicht. Thionylchlorid, $SOCl_2$, zeigte, analog, in Chlf. nach der

Siedepunktsmethode doppeltes, in Bzl. nach der Schmelzpunktsmethode einfaches Molekulargewicht. — $POBr_3$ ergab in sd. CCl_4 u. in Bzl., nach der kryoskopischen Methode, normale Werte, im sd. Bzl. etwas höhere Zahlen. — $PSCl_3$ enthält nur in Bzl. — nach der kryoskopischen Methode — einfache Moleküle, in sd. Bzl. und in CCl_4 wurden zwischen den Formeln $PSCl_3$ und $(PSCl_3)_2$ liegende Zahlen gefunden. Für S_2Cl_2 und CrO_2Cl_2 ergaben sich ebenfalls bei der Siedepunktsmethode in CCl_4 und Bzl. Werte höher, als das einfache, niedriger, als das doppelte Molekulargewicht, während für SO_2Cl_2 in Bzl. mit der kryoskopischen Methode einfaches Molekulargewicht ermittelt wurde. — Hinsichtlich einzelner Beobachtungen der Vff. bei der Bereitung der untersuchten anorganischen Chloride mufs auf die Originalarbeit, bezw. auf die folgenden Reff. verwiesen werden. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 318—29. 30/10. [September]. Allgem. chem. Univ.-Inst. Cagliari.) Roth.

G. Oddo, *Über die Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride.* II. Bei der Einw. von 1—5 Mol. W. auf 2 Mol. PCl_5 können sich folgende 5 Körper bilden:

I. $Cl_4P{-}O{-}PCl_4$ II. $Cl_3P{<}^{O}_{O}{>}PCl_3$ III. $Cl_2P{\equiv}(O)_3{\equiv}PCl_2$ IV. $(PO_2Cl)_2$ V. P_2O_5

Thatsächlich beobachtete Vf. nur die B. vom II., III., resp. V. Körper. Die Ausbeute an $POCl_3$ ist am gröfsten bei der Einw. von 2 Mol. W. auf 2 PCl_5; bei der Rk. $3H_2O + 2PCl_5$ entstehen neben $POCl_3$ geringe Mengen von *Pyrophosphorylchlorid*, $P_2O_3Cl_4$ (III.), und von P_2O_5, die Menge des letzteren nimmt zu bei Einw. von 4, resp. 5 Mol. H_2O auf $2P_2Cl_5$. Die Rk. zwischen $(POCl_3)_2 + 1$, resp. 2 Mol. H_2O verläuft analog der von $2PCl_5 + 3$, resp. $4H_2O$. In guter Ausbeute erhält man das Pyrophosphorylchlorid bei Einw. von 3 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. P_2O_5; Verss., es durch Einw. von $KClO_3$ auf $POCl_3$ zu erhalten, ergaben, dafs diese Rk. in folgendem Sinne:

$$KClO_3 + 2POCl_3 = P_2O_5 + KCl + 3Cl_2$$

verläuft und mithin eine neue Chlorierungsmethode darbietet, über deren Anwendbarkeit bald nähere Angaben folgen sollen. Vom Typus II. leitet Vf. auch das *Phosphonitril* von Gladstone ab, dem wegen seines hohen F., wegen seiner Beständigkeit gegen Solvenzien u. SS. wohl die polymere Formel $(NPO)_2$ (VI.) zukommt.

Vf. versuchte weiter, durch Einw. von 1—6 Mol. Anilinchlorhydrat auf 1 Mol. $POCl_3$ in sd. Bzl. Phosphoroxyanilide zu erhalten, die sich vom Typus II. durch Ersatz der Chloratome durch die $NH \cdot C_6H_5$-Gruppe ableiten. Doch zeigten sich die dabei erhaltenen Körper nach ihren Eigenschaften identisch mit den von Michaelis und Schulze (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2939 und **27**. 2574) beschriebenen *Phosphoroxydichlormonoanilid*, $C_6H_5NH \cdot POCl_2$, *Monochlorphosphoroxydianilid*, $(C_6H_5NH)_2 \cdot POCl$, u. *Phosphoroxytrianilid*, $(C_6H_5NH)_3PO$. Die Molekulargewichtsbestimmungen dieser Anilide ergaben etwas höhere Werte, als der einfachen Molekularformel entsprach. Nur für das *Oxyphosphorazobenzolanilid*, F. 320—325°, swl. in Solvenzien, auch in der Wärme beständig gegen HCl u. Alkali (s. auch Michaelis u. Silberstein, (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 716) glaubt Vf., die Konstitution VII. annehmen

VI. $NP{<}^{O}_{O}{>}PN$ VII. $^{C_6H_5N}_{C_6H_5NH}{>}P{<}^{O}_{O}{>}P{<}^{NC_6H_5}_{NHC_6H_5}$

zu sollen, wenn auch, wegen seiner geringen Löslichkeit, keine direkte Molekulargewichtsbestimmung möglich war.

Einw. von 2, resp. 6 Mol. Phenol auf $1^1/_2$, resp. 1 Mol. $POCl_3$ lieferte, in verschiedenen Mengenverhältnissen, neben unverändertem $POCl_3$ u. C_6H_5OH als Hauptprod. $C_6H_5O \cdot POCl_2$, Kp. 237—238°, daneben noch $(C_6H_5O)_2POCl$, $(C_6H_5O)_3PO$ und $(C_6H_5O)_2POH$. (Vergl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 727 u. **30**. 2372.) Mole-

kulargewichtsbestimmungen ergaben, dafs diese Körper in Lsg. einfache Molekulargröfse zeigen. — Über die beim Erhitzen der Phosphoroxydichlormonoanilide, RNH·$POCl_2$, entstehenden Prodd. sollen bald nähere Mitteilungen folgen. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 330—43. 30/10. [September]. Allgem. chem. Univ.-Inst. Cagliari.) Roth.

G. Oddo u. **E. Serra**, *Über das Molekulargewicht einiger Elemente und einiger Derivate derselben.* I. Jod. Vgl. Beckmann und Stock (Z. physik. Ch. **17**. 106; C. **95**. II. 145). In Tetrachlorkohlenstoff (violette Lsg.) wurden nach der Siedepunktsmethode die Zahlen 382—394 gefunden, danach hat man hierin wohl ein Gemisch von J_2- und J_4-Molekülen anzunehmen. In CS_2 (violette Lsg.), in Bzl. (rote Lsg.) und in A. (rotbraune Lsg.) ergaben sich die Zahlen: 1. 238—252,6, 2. 273 bis 279 und 3. 265—327, während sich für J_2 253, für J_3 379,5 berechnet. Vff. machen noch darauf aufmerksam, dafs die von ihnen gefundenen Werte nicht erst nach den von Beckmann und Stock angegebenen Formeln unter Berücksichtigung des verdampfenden Jods korrigiert worden sind.

II. Schwefel. Vergl. Aronstein und Meihuizen (Verh. der königl. Akad. von Wetensch; C. **98**. II. 1194). In bis ca. 3%ig. sd. Lsgg. von Tetrachlormethan besteht das Molekül S aus 8 Atomen; in konzentrierteren Lsgg. waren die erhaltenen Zahlen wenig übereinstimmend.

III. Phosphorpentachlorid. Die gefundenen Zahlen in sd. CCl_4 215—223 entsprachen der Formel PCl_5, Molekulargewicht 208,5.

IV. Mono- und Trichlorjod riefen in sd. CCl_4-Lsgg. eine Kp.-Erniedrigung hervor, indem JCl_3 schon bei 70—75° sublimiert (Kp. von CCl_4 78,5°), u. andererseits JCl, Kp. 101°, unter Dissociation, entsprechend dem Schema:

$$3JCl = J_2 + JCl_3 \quad \text{oder vielmehr} \quad 9JCl = J_2 + J_4 + 3JCl_3$$

zerfällt. Infolge des Vorwiegens der JCl_3-Moleküle tritt nun die Kp.-Erniedrigung ein. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 343—53. 30/10. [September]. Allgem. chem. Univ.-Inst. Cagliari.) Roth.

E. H. Sarles, *Bemerkung über die Farbe von Chlorlösungen.* Der Vf. macht einige vorläufige Angaben über Verss., welche die Aufklärung der Erscheinung zum Gegenstande haben, dafs Chlor beim Einleiten in A. (am besten bei —15°) neben einer gelben, eine grün gefärbte Schicht giebt. Es wurde festgestellt, dafs diese Lsg. stark bleicht, dafs die Farbe und die bleichende Wirkung beim Durchleiten eines indifferenten Gases verschwinden, und dafs die erwähnten Eigenschaften jedenfalls einem leicht flüchtigen Stoff zukommen, da nur die gegen 94° destillierende Fraktion eine ähnliche, allerdings weniger intensive Färbung besafs. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1038. 9/11. [7/8.] Rutger's College.) Böttger.

G. Oddo und **E. Serra**, *Einwirkung von Arsentrioxyd und Antimontrioxyd auf S_2Cl_2.* Die Einw. von As_2O_3 auf S_2Cl_2 verläuft ausschliefslich nach dem Schema:

$$2As_2O_3 + 6S_2Cl_2 = 4AsCl_3 + 3SO_2 + 9S.$$

Ganz analog bilden sich bei der Einw. von Sb_2O_3, bezw. Bi_2O_3 auf S_2Cl_2 die entsprechenden Trichloride $SbCl_3$ und $BiCl_3$. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 355. 30/10. [September]. Allgem. chem. Univ.-Inst. Cagliari.) Roth.

Henry Gautier, *Über das Atomgewicht des Bors.* Seine früheren Mitteilungen (S. 1042) fortsetzend, teilt Vf. die Bestimmungen des Atomgewichtes des B unter Anwendung von Borchlorid und -bromid mit. Das *Borchlorid* u. *Borbromid* wurden durch Einw. von Cl und Br auf amorphes Bor dargestellt. Zur Reinigung wurde das Brom erst in einem gläsernen Apparat destilliert, die Mittelfraktion mit $CaBr_2$

digeriert und dann über geschmolzenes $CaBr_2$ destilliert. Das so gereinigte Br enthielt kein J und Cl. — Das angewandte Chlor wurde durch Waschen sorgfältig von HCl befreit u. über H_2SO_4 getrocknet. — Das Bor wurde durch Erhitzen im Glasrohr auf einem Gasbrenner unter Durchleiten von trockenem H getrocknet, dann das Rohr mit trockener Luft angefüllt und schliefslich nach Einleiten von Bromdämpfen auf dunkle Rotglut erhitzt. Das entstandene Borbromid wurde in einem Kühler kondensiert und in trockenen, vor Feuchtigkeit geschützten Flaschen aufgefangen. Das rohe Borbromid wurde in einem gläsernen App. fraktioniert und das konstant bei 90,5° sd. Bromid in mehreren Kölbchen aufgefangen, welche sich in einer Kohlensäureatmosphäre befanden. Dann wurden die Kölbchen zugeschmolzen. — Die Darst. des Chlorids wurde in gleicher Weise ausgeführt. Dieselbe konnte wegen der Flüchtigkeit des Borchlorids nur im Winter vorgenommen werden.

Zur Analyse wurden das Borchlorid und -bromid mit einer bestimmten Menge W. behandelt und das gebundene Halogen als AgCl, bezw. AgBr bestimmt. Die Zers. des Bromids durch Wasser erfolgt mit explosionsartiger Heftigkeit. Dieselbe wurde daher in geschlossenen Gefäfsen in der Weise vorgenommen, dafs nur die Dämpfe des Bromids mit dem W. in Rk. traten. Die bei diesen Unterss. erhaltenen Resultate ergaben für Bor das Atomgewicht 11,021 (Borbromid; mittlerer Fehler $\pm 0,006$) und 11,011 (Borchlorid; mittlerer Fehler $\pm 0,008$). Der Mittelwert zwischen diesen u. den früher (l. c.) ermittelten Werten beträgt 11,016. Diesen Wert schlägt Vf. zur Annahme vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 678—81. [30/10.*].) Hesse.

Henri Gautier, *Bestimmung des Atomgewichtes des Bors.* (Ann. Chim. Phys. [7] **18**. 352—82. November. — C. **99**. II. 1042 u. vorst. Ref.) Hesse.

L. K. Böhm, *Die Prioritätsfrage des Calciumcarbids.* Der Vf. legt unter Angabe der einschlägigen Litteraturstellen und Patentschriften dar, dafs er der erste gewesen sei, welcher Calciumcarbid durch Dynamostrom nach dem elektrischen Verf. herstellte. (Z. f. angew. Ch. **1899**. 1058—61. 31/10. New-York.) Hesse.

Henri Moissan, *Untersuchungen über das Calcium und seine Verbindungen.* (Ann. Chim. Phys. [7] **18**. 289—343. November. — C. **98**. II. 261. 408. 960. 1116. 1241; **99**. I. 166. 659. 963.) Hesse.

Henri Moissan, *Analyse einiger industrieller Proben von Calciumcarbid.* (Ann. Chim. Phys. [7] **18**. 343—51. November. — C. **98**. II. 988.) Hesse.

Henri Moissan, *Analysen einiger industrieller Proben von Calciumcarbid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 865—71. 5/11. — C. **98**. II. 988.) Hesse.

Henri Moissan, *Darstellung des krystallisierten Calciums.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 871—75. 5/11. — C. **98**. II. 261.) Hesse.

Henri Moissan, *Darstellung und Eigenschaften des Calciumhydrürs.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 876—81. 5/11. — C. **98**. II. 408.) Hesse.

Henri Moissan, *Darstellung und Eigenschaften des Calciumnitrids.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 881—85. 5/11. — C. **98**. II. 960.) Hesse.

J. Knobloch, *Über Nichtexistenz der Eisensäure und ihrer Salze.* Vf. berichtet über vergebliche Verss. zur Darst. eisens. Salze, u. a. durch Schm. von Eisenpulver mit KNO_3, durch Einleiten von Cl. in konz. Kalilauge, in der frisch gefälltes Eisenhydroxyd suspendiert war. Er glaubt durch seinen Mifserfolg zu dem Schlufs berechtigt zu sein, dafs die Darst. von eisens. Salzen nach den bisher bekannt gegebenen Methoden nicht möglich sei und ist sogar geneigt, die Existenz dieser Verb. zu bezweifeln. (Pharm. Ztg. **44**. 780. 1/11.) Düsterbehn.

M. Hoehnel, *Die Existenz der eisensauren Salze.* Vf. wendet sich gegen die Ausführungen KNOBLOCH's (vgl. vorst. Ref.) und widerlegt unter Hinweis auf eigene Verss. und die von FRÉMY, ROSE, POGGENDORF, MOESER u. a. die von KNOBLOCH gezogenen Schlüsse, die er als unrichtig bezeichnet. (Pharm. Ztg. **44.** 799. 8/11. Breslau. Pharm. Instit. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Edward G. Bryant, *Die Einwirkung von metallischem Magnesium auf Wasser.* Das blanke Metall entwickelt bei jeder Temperatur mit Wasser Wasserstoff; die Entw. ist beendet, sowie sich das Metall mit Magnesiumhydroxyd bedeckt hat. Ggw. von Salzen, namentlich von Natriumsulfat, vermehrt die Wasserstoffentw., weil das Magnesiumhydroxyd von den Salzlsgg. leichter gelöst wird. Obwohl das Magnesium 3,0% Calcium enthielt, ging kein Calcium in Lsg. (Chem. News **80.** 211—12. 3/11. Pontefract.) BODLÄNDER.

D. Tommasi, *Einwirkung des Magnesiums auf Salzlösungen.* Bei der Behandlung von Mg mit KCl-Lsg. entwickelt sich H, die Lsg. trübt sich, wird schwach alkal., und es entsteht $Mg(OH)_2$. Das KCl wird bei dieser Rk. nicht zers., sondern es begünstigt nur die Oxydation des Mg, so dafs die Rk. nur zwischen Mg u. H_2O nach der Gleichung:

$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$$

verläuft. — Lsgg. von NH_4Cl greifen Mg lebhaft unter Entw. von H und B. eines Magnesiumammoniumchlorids an. — Gesättigte $CaCl_2$-Lsgg. greifen Mg weder in der Kälte, noch in der Hitze an. Eine 30%ig. Lsg. von $CaCl_2$ wirkt in der Kälte sehr wenig, beim Erhitzen lebhafter auf Mg ein; es entwickelt sich H, und es bildet sich $Mg(OH)_2$. — Beim Eintauchen von Mg in $MgCl_2$-Lsgg. wird Mg selbst in der Wärme nur langsam oxydiert, dagegen zers. ein Magnesiumplatinpaar eine sd. $MgCl_2$-Lsg. sehr lebhaft unter B. von Magnesiumoxychlorid und -hydrat. — NaCl-Lsg. giebt mit Mg Magnesiumhydrat und H, desgleichen eine LiCl-Lsg. — $BaCl_2$-Lsg. wirkt nur sehr schwach auf Mg ein, desgl. wirkt $SrCl_2$-Lsg. kaum oxydierend auf Mg ein.

Kupferchloridlsg. giebt bei Einw. von Mg Kupferchlorür, Kupferoxychlorid und H, aber kein metallisches Cu. — $CdCl_2$-Lsg. bildet bei Einw. von Mg Kadmiumoxychlorid, Magnesiumchlorid, metallisches Cd u. H. — Kobaltchloridlsg. giebt Kobalthydrat, Chlormagnesium und H. — Bleichlorid giebt mit Mg Bleioxychlorid, Magnesiumoxychlorid, metallisches Pb und H. — Quecksilberchloridlsg. liefert mit Mg Quecksilberchlorür, Quecksilberoxyd, Chlormagnesium und H. — Eisenchlorid liefert Eisenoxydhydrat, Eisenoxychlorid, H und $MgCl_2$. Eine Reduktion des Eisenchlorids findet nicht statt. — Chromchlorid bildet bei Einw. von Mg Chromhydrat, $MgCl_2$ und H; Platinchlorid: metallisches Pt, $Mg(OH)_2$ und H; Goldchlorid: metallisches Gold, $Mg(OH)_2$, $MgCl_2$ und H.

Neutrale Kupfersulfatlsg. wird beim Behandeln mit Mg lebhaft zers. unter B. von H, Kupferoxydulhydrat, basischem, grünem Kupfersulfat, Magnesiumsulfat und metallischem Kupfer. Bei 0° erhält man dagegen nur Kupferoxydulhydrat. — Zinksulfat giebt mit Mg Zinkoxydhydrat, basisches Zinksulfat, Magnesiumsulfat, metallisches Zink und Wasserstoff. — Ferrosulfat giebt Eisenoxydulhydrat, Magnesiumsulfat und H. — Manganosulfat liefert Manganohydrat, Magnesiumsulfat u. Wasserstoff. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21.** 885—87. 5/11.) HESSE.

W. N. Hartley, *Über zwei wasserhaltige Kobaltoxyde von grüner und hellgelber Farbe.* Die Darst. und Analyse der beiden wasserhaltigen Kobaltoxyde wird beschrieben. Die grüne Verb. entsteht, wenn eine k. Lsg. von Kobaltchlorid durch eine äquivalente Menge Bariumhydroxyd im Vakuum gefällt wird und beide Lsgg. aufgekocht worden sind. Es hat die Zus. $Co_3O_4 \cdot 6H_2O$. Die gelbe Verb. entsteht in gleicher Weise bei einem Überschufs von Bariumhydroxyd. Seine Zus. ist $Co_3O_5 \cdot$

$11 H_2O$. Durch Einw. von Essigs. wird aus dem grünen Hydrat das bekannte Oxyd, Co_3O_4 abgeschieden. Eine ähnliche Rk. giebt das gelbe Hydrat. Vf. schließt hieraus auf die Formeln $Co_2O_3 \cdot Co(OH)_2 \cdot 5 H_2O$ (grün) und $Co_2O_3 \cdot 6 Co(OH)_2 \cdot 5 H_2O$ (gelb). Die Körper sind bestimmte Verbb. und keine Gemische. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 202 9/11.) POSNER.

Marcel Guichard, *Über das Molybdändioxyd.* Vf. hat früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 26. 105; C. **97**. II. 407. 470) dargelegt, daſs bei der Reduktion von Molybdäntrioxyd oder Molybdänsäureanhydrid intermediäre Oxyde von den Formeln Mo_5O_{12}, Mo_2O_5, Mo_3O_8, $3 MoO_2 \cdot 2 MoO_3$, $MoO_2 \cdot MoO_3$, $MoO_2 \cdot 2 MoO_3$ etc. nicht entstehen. In der vorliegenden Arbeit berichtet Vf. über die Einw. von Molybdänsäureanhydrid auf Ammoniummolybdat und über die Elektrolyse von geschm. Molybdänsäureanhydrid u. zeigt, daſs bei beiden Rkk. reines, krystallisiertes Molybdändioxyd, MoO_2, entsteht. Es existiert also kein Molybdänoxyd mit einer Zus., welche zwischen den Formeln der Oxyde MoO_2 und MoO_3 liegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 722—25. [6/11.*] Lab. von MOISSAN.) HESSE.

Edgar F. Smith, *Beobachtungen über Wolfram.* Der Vf. berichtet über Vers., die er mit mehreren Mitarbeitern ausgeführt hat, die im Nachstehenden mitgeteilt werden sollen.

Mit **Hermann Fleck**. I. Die Einwirkung von Schwefelmonochlorid auf Wolframtrioxyd. Das Prod. der Einw. von S_2Cl_2 auf WO_3 oder eine andere natürliche Verb. wie Wolframit oder Scheelit bis 145° ist ein Oxychlorid, welches scharlachrote prismatische Nadeln b., welche durch die Feuchtigkeit der Luft in Trioxyd unter Abgabe von HCl-Dämpfen übergehen. In CS_2 und S_2Cl_2 sind dieselben ll., wl. in Bzl. Die durch geeignete Operation von einem gelben Nebenprod. getrennten und durch Dest. zwischen 215—225° gereinigten Krystalle ergeben Analysenzahlen, welche der Formel $WOCl_4$ entsprechen. Das letzte Atom Sauerstoff kann auch durch Wechselwirkung zwischen Oxyden und S_2Cl_2 bei Temperaturen bis 240° nicht durch Cl ersetzt werden. Das Hexachlorid und das Dioxychlorid haben die Vff. nicht erhalten. Auf metallisches Wolfram wirkt S_2Cl_2 nicht ein, dagegen findet B. von Hexachlorid, welches in stahlblauen Nadeln krystallisiert, statt, wenn gasförmiges Cl vorhanden ist. Bei unzureichenden Mengen des letzteren werden schwarze Krystalle gebildet, welche Hexachlorid, verunreinigt mit Wolfram, sind. — Anlaſs zu eingehenden Vers. gab die Erscheinung, daſs WO_3 sich in S_2Cl_2 nicht vollständig löst, sondern immer ein wechselnder Betrag von Trioxyd hinterbleibt, wenn dieses an der Luft erhitzt worden ist. Über die Ergebnisse der speziell der Aufklärung dieses Verhaltens gewidmeten Vers. ist anzugeben, daſs eine Probe durch Erhitzen mit S_2Cl_2 auf 250° im geschlossenen Rohr eine vollständige Lsg. ergab. Eine Aufnahme von Sauerstoff oder Stickstoff konnte nicht festgestellt werden.

Mit **E. A. Barnett**. II. Wolframalkyle. Die zur Prüfung der von RICHE (Jahresber. d. Chem. **1856**. 373) und CAHOURS (LIEBIG's Ann. **122**. 70) gemachten Angaben auf die Darst. von Verb. wie $W(CH_3)_4J$ gerichteten Vers. ergaben ein Prod., welches vorwiegend aus Wolfram bestand, und Kohlenstoff und Methyljodid wohl als Beimengung enthielt. Ein dunkelblau bis purpurn gefärbtes Prod. der Wechselwirkung zwischen Quecksilberäthyl und WCl_6 erwies sich frei von C und enthielt wechselnde Mengen von Cl und Quecksilber.

Mit **Clarence Hall**. III. Wolframalkyle. Ebenso erfolglos verliefen Verss., durch Einw. von Zinkmethyl auf Wolframhexachlorid oder von Jodmethyl auf metallisches Wolfram zu der erwähnten Verb. zu gelangen.

Mit **Claude Dugan**. IV. Ester der Wolframsäure. Die Vers., durch Einw. von Isobutylalkohol auf Wolframoxychlorid den entsprechenden Ester zu erhalten, führten zu Prod., welche für die Existenz dieser Verb. sprechen. Dagegen führen

die Vers. mit anderen Alkoholen zu dem Resultat, daſs die Ester jedenfalls schwer zu isolieren und leicht der Zers. unterworfen sind.

Willett L. Hardin. V. Das Atomgewicht des Wolframs. Einige Vers., welche mit Oxychlorid ausgeführt wurden, ergaben stark wechselnde Zahlen, welche auf einen durch besondere Vers. bestätigten Schwefelgehalt schlieſsen lieſsen. Sehr eingehende, im Anschluſs an diese Frage unternommene Vers. zur Aufklärung des schon oben angedeuteten verschiedenen Verhaltens des Trioxyds gegen S_2Cl_2 ergaben, daſs die verschiedene Löslichkeit mit der Existenz von zwei Modifikationen — einer amorphen und einer krystallinischen, von denen die letztere bei hohen Temperaturen aus der amorphen entsteht — in Zusammenhang zu bringen ist. Die durch Oxydation des aus dem unlösl. Trioxyd, resp. dem krystallinischen Oxychlorid gewonnenen Wolframs ermittelten Atomgewichte stimmen gut überein. Die Annahme von zwei Modifikationen des Trioxyds wird durch die mögliche Umwandlung der einen in die andere durch frühere Beobachtungen und besonders durch die stark schwankenden Befunde und Angaben der D. gestützt.

Die Bestimmung des Atomgewichts des Wolframs durch Oxydation des Metalles in reinem Sauerstoff ergab Zahlen zwischen 184,1 und 184,8. Es ist jedoch hervorzuheben, daſs diesen wegen der bei verschiedenen Anordnungen nicht vermeidbaren Verluste durch Sublimation des Oxyds kein besonderer Wert beigelegt wird. Die Angaben über die Okklusion von Wasserstoff durch metallisches Wolfram haben die Vf. geprüft und festgestellt, daſs ein erheblicher Fehler bei Atomgewichtsbestimmungen nicht daher rühren kann. Versuche, durch Analyse des Oxychlorids, eine brauchbare Methode zur Bestimmung des Atomgewichts zu finden, führte zu negativen Ergebnissen. Ebenso ungeeignet erwies sich die von Smith (Z. anorg. Ch. 1. 360) angegebene Abscheidung von Silber in ammoniakalischer Lsg. durch Wolfram. Das Silber enthielt wechselnde Mengen von Silberwolframat. Die aus der Analyse des Bariummetawolframats durch Bestimmung des Krystallwassers, des Ba und WO_3 abgeleiteten Atomgewichte zeigen erhebliche Abweichungen. Die gewöhnlich benutzte Formel $BaW_4O_{13}+9H_2O$ wird bestätigt.

Als diejenige Zahl, welche dem Atomgewicht des Wolframs am nächsten entspricht, wird 184 angegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1007—27. 9/11. [5/8]. University of Pennsylvania, John Harrison, Laboratory of Chemistry). Böttger.

Willett Lepley Hardin, *Derivate und Atomgewicht des Palladiums.* Die nachstehend beschriebenen Verbb. des Palladiums mit organischen Basen entsprechen den Palladodiammoniumsalzen. *Diphenylpalladodiammoniumchlorid*, $Pd(C_6H_5NH_2Cl)_2$, scheidet sich als voluminöser, gelber Nd. ab, wenn ein geringer Überschuſs von Anilin zu einer Lsg. von Palladochlorid (+ HCl) gegeben wird. Die Verb. ist unl. in HCl, l. in $NH_4 \cdot OH$. Das *Bromid*, in entsprechender Weise dargestellt, ähnelt dem Chlorid. Das *Dipyridinpalladodiammoniumchlorid* ist nach den Angaben von Rosenheim und Maass (Z. anorg. Ch. **18**. 331; C. **99**. I. 429) dargestellt worden und b. eine hellgelbe, im Überschuſs von Pyridin oder in NH_4OH l. Substanz. *Dichinolinpalladodiammoniumchlorid* $Pd(C_9H_7NCl)_2$ scheidet sich durch Zusatz von Chinolin zu einer salzsauren Lsg. von $PdCl_2$ als gelber Nd. ab. Ganz ähnliche Beschaffenheit besitzt das Bromid. Das *Dipiperidinpalladodiammoniumchlorid* $Pd(C_5H_{11}NCl)_2$ b. ebenfalls eine gelbe Verb. Aus einer Lsg. von $PdCl_2$ und Äthylaminhydrochlorid scheiden beim Einengen der Lsg. rote Schuppen von der Zus. $PdCl_2 \cdot 2C_2H_5NH_2HCl$ aus.

II. Das Atomgewicht des Palladiums. Zur Bestimmung dieser Konstante hat der Vf. das Diphenylpalladodiammoniumchlorid, resp. -bromid verwendet, wobei zur Darst. derselben Palladium verwendet wurde, welches nach der Methode von Keller und Smith (Amer. Chem. J. **14**. 423), gereinigt worden war. Die im Luftbade bei 90° sorgfältig getrockneten Salze wurden im Wasserstoffstrom unter ange-

messener Erhitzung — zum Schlusse bis zur Rotglut — reduziert, zur Verbrennung etwa abgeschiedener Kohle längere Zeit im Luftstrome, darauf wieder im H-Strome erhitzt und schließlich im Luftstrome zur Vermeidung der Wasserstoffabsorption erkalten gelassen. Sieben Analysen des Chlorids ergaben den Mittelwert 107,006 (größter Wert 107,08, kleinster 106,92), und 5 Bestimmungen mit Bromid die entsprechenden Zahlen: 107,036 (107,10 und 106,99). Vier Verss. durch Reduktion von Ammonium-Palladiumbromid führten zu den Zahlen: 107,00 (107,03 und 106,96.) Als schließlichen Mittelwert giebt der Vf. 107,014 an, eine Zahl, welche sich den Angaben von KELLER und SMITH nahe anschließt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 943—55. 9/11. [14/7.] JOHN HARRISON Lab. of Chemistry.) BÖTTGER.

Organische Chemie.

Arthur Michael, *Über einige Gesetze und deren Anwendung in der organischen Chemie.* Vf. hat in einer früheren Abhandlung (J. pr. Chem. [2] **37**. 473; C. **88**. 1202) die Fragen behandelt: 1. Ermittelung des relativen positiv-negativen Zustandes von ungesättigten Atomen und dessen Einfluß auf Additionsvorgänge; 2. die relativen Verwandtschaftsänderungen, welche die Atome einer organischen Verb. durch Einführung eines anderen Atoms oder Radikals für Wasserstoff erfahren, und die dadurch veranlaßten Atomverschiebungen; 3. Feststellung, daß viele Substitutionsvorgänge als Resultat einer Addition und des Zerfalls des Additionsprod. anzusehen sind. In der vorliegenden Unters. soll ferner erläutert werden: 1. Herleitung der chemischen Eigenschaften u. Eigentümlichkeiten des *Kohlenstoffs* aus seiner Stellung im periodischen System. 2. „Kenntnis der chemischen Beschaffenheit von Kohlenstoff an und für sich und die Änderung, welche diese erfährt, wenn genanntes Element sich anderen Atomen und Atomgruppen anlagert" (VAN'T HOFF, Ansichten über organische Chemie); sowie die gleichen Verhältnisse für jedes in einer organischen Verb. sich vorfindende Element. 3. Aufstellung einer Reihenfolge, welche die relative Bedeutung von dem Gesamteinflusse irgend eines Atoms zu jedem anderen Atom im Moleküle darstellt. 4. Entw. des Verteilungsprinzips, nach welchem Gesetz man voraussehen kann, ob bei einer chemischen Unters. die B. eines einzelnen oder die eines Gemisches von isomeren Derivaten eintreten wird; wobei man im letzteren Falle auch die quantitativen Verhältnisse der Isomeren schätzen kann. 5. Ermittelung der Gesetze der organischen Hauptprozesse: Addition, Substitution und Abspaltung, und die Erkennung der Konstitutionsänderung, welche veranlaßt, daß eine dieser Erscheinungen in die andere übergeht, sowie die gegenseitigen Beziehungen dieser Gesetze. Vf. knüpft an Betrachtungen von BAEYER, MARKOWNIKOFF und VAN'T HOFF an. Er bespricht zuerst die *Additionsvorgänge* bei Verbb. der Fettreihe, sodann den Zerfall solcher Verbb., weiter die Substitution bei gesättigten u. ungesättigten Verbb. u. die Unterscheidung von wahrer Substitution im Gegensatz zur scheinbaren aus Addition u. Zerfall sich zusammensetzenden u. schließlich die Beziehungen, welche existieren zwischen diesen Veränderungen in der Fett- und aromatischen Reihe, und den Einfluß des Benzolkernes auf die außerhalb desselben liegenden Atome.

Vf. hat eine Anzahl allgemeiner Regeln über diese Erscheinungen aufgefunden u. führt deren Anwendung in allgemeinen Betrachtungen über die wichtigsten Kapitel der Chemie durch. Er bespricht zunächst den Polymerisations- u. Sättigungszustand der Elementaratome, besonders des Kohlenstoffs, sodann den ungesättigten Zustand von Atomen und Verbb. Er betont besonders die Mittelstellung des C zwischen positiven und negativen Elementen und seine Fähigkeit, je nach den auf ihn wirkenden Einflüssen verschieden zu reagieren, eine Eigenschaft, die er als

„Plastizität“ des C bezeichnet. Im folgenden werden für eine Anzahl bekannter Rkk. neue Theorien aufgestellt, so für die B. des *Triazoessigesters*, des *Diacetbernsteinsäureesters*, für die Rk. von *Phenylisocyanat* mit *Natriummalon-* und *Acetessigester*, Einw. von *Alkylhaloiden* auf Verbb. wie $H_3C-\underset{+}{C}\cdot<^{O-Mt}_{\underline{C}-}$, $H_3C-\underset{+}{C}\cdot<^{O-Mt}_{\underline{NH}}$ und $=\underset{+}{N}\cdot<^{O-Mt}_{\underline{O}}$, wobei die Doppelbindung mit $\overset{\cdot}{-}$ angedeutet ist. Dabei spricht Vf. sich gegen die alte Auffassung aus, daſs bei solchen Rkk. immer Stoff einer Art genau an den Ort von Stoff anderer Art wanderte, sondern es werde die günstigste chemische Neutralisation dann erreicht, wenn die mit den ausgeprägtesten chemischen Eigenschaften begabten Atome u. Radikale sich vereinigten.

Bei Besprechung von Substitutionsvorgängen an KW-stoffen wird die Reihenfolge angegeben, in der der Einfluſs der verschiedenen Elemente einer Verb. auf ein bestimmtes Atom zur Geltung kommt. Es folgen dann Erörterungen über den Einfluſs räumlicher Verhältnisse auf die *Acidität* der *Carbonsäuren*, auf die *Laktonbildung*, auf die *Addition* von X·Y an ungesättigte Verbb. („Verteilungsprinzip“), auf Oxydationsvorgänge, besonders bei *Ketonen*, auf Substitutionsregelmäſsigkeiten bei SS. durch *Halogene* und auf den Verlauf der PERKIN'schen Rk., wobei die herrschenden Auffassungen angegriffen werden.

Die doppelte Umsetzung wird am Verhalten der Alkylhaloide gegen metallhaltige Verbb. erläutert, die Abspaltungsvorgänge durch die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus *Halogenalkanen* und von W. aus *Ketonen*. Die Einzelheiten lassen sich nicht im Auszug wiedergeben, sondern müssen im Original nachgesehen werden. (Wird fortgesetzt.) (J. pr. Chem. [2] **60**. 286—384. 14/10.) RASSOW.

E. Serra, *Bereitung des Tetrachlormethans.* Bei gewöhnlicher Temperatur sättigt man CS_2 bei Ggw. von wenig Eisenpulver und Jod mit Chlor, destilliert das Reaktionsprod. bis bei 100—105°. Alsdann fügt man zu dem Destillat durch ein Sicherheitsrohr allmählich Kalkmilch und schüttelt den Kolbeninhalt durch. Die Rk. vollzieht sich dann mit solcher Energie, daſs, ohne jede Erwärmung, fast das ganze CCl_4 farblos überdestilliert. (Den Rest treibt man noch mit Wasserdampf über.) Das Destillat, mit W. dekantiert, mit NaOH gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet, stellt eine farblose, angenehm riechende, nicht brennbare Fl., Kp. 75—78°, dar, die noch etwas CS_2 und $CHCl_3$ enthält. Davon wurde das CCl_4 noch durch wiederholtes Erhitzen mit JCl, resp. JCl_3 befreit, bis eben das JCl_3 völlig unverändert blieb. Das so erhaltene Prod. wurde mit wenig W. u. dann mit Na_2CO_3 durchgeschüttelt, vom niedergeschlagenen S abfiltriert und mit Wasserdampf bei Ggw. geringer Mengen Kalkmilch destilliert. Das völlig schwefelfreie Tetrachlormethan zeigte Kp_{765}. 78,5°. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 353—54. 30/10. [August.] Allg. chem. Univ.-Inst. Cagliari.) ROTH.

N. Kursanoff, *Über die Einwirkung von Zinkmethyl und Zinkäthyl auf Chlorhexanaphten.* Für die Rk., über welche der Vf. bereits kurz Mitteilung gemacht hat (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**. 534; C. **99**. II. 477), diente als Ausgangsmaterial Hexamethylen, welches aus kaukasischer Naphta abgeschieden und nach dem Verf. von MARKOWNIKOFF (LIEBIG's Ann. **301**. 154; C. **98**. II. 576) gereinigt wurde. Die Chlor- oder Jodderivate dieses KW-stoffes gaben mit den Zinkalkylen 25—30% der theoretischen Menge der erwarteten Alkylderivate; bei Verwendung von $Zn(C_2H_5)_2$ bildete sich auſserdem viel *Naphtylen*, C_6H_{10}, ferner entstanden Äthylen, Äthan u. ein bei der Abkühlung krystallisierender Grenzkohlenwasserstoff vom Kp_{755}. 242—243°. — *Methylhexamethylen*, $C_6H_{11}\cdot CH_3$, D^0_0. 0,7804; D^{20}_0. 0,7641; Kp_{759}. 101—102°; liefert bei der Einw. von Br + $AlBr_3$ *Pentabromtoluol*, $C_6Br_5\cdot CH_3$, Nadeln aus Bzl. vom F. 282—283°. — *Äthylhexamethylen*, $C_6H_{11}\cdot C_2H_5$, D^0_0. 0,7913; D^{20}_0. 0,7772; Kp_{755}.

132—133°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2972—74. 13/11. [31/10.] Lab. von MARKOWNIKOFF. Moskau.) STELZNER.

J. Lewkowitsch, *Die Theorie der Verseifung*. Vf. zeigt, daſs die Ansicht über die Verseifungstheorie, nach welcher die Hydrolyse der Triglyceride als eine tetramolekulare Rk. angenommen wird, verlassen werden muſs zu Gunsten der GEITEL'schen Theorie, welche die Rk. als bimolekular betrachtet. Ist dies so, so müſsten die Diglyceride und Monoglyceride in teilweise verseiften Fetten vorkommen. Vf. beweist ihre Gegenwart durch Acetylierung der intermediären Produkte, welche von Glycerin befreit sind, und zeigt, daſs die Acetylierungsprodd. erhebliche Acetylwerte zeigen, welche mit dem Fortschritt der Verseifung steigen und fallen. Zur Bestätigung wurden auch die Mengen der unl. Fettss. in den Acetylprodd. bestimmt und ebenso die Verseifungswerte. Die bei beiden Versuchsreihen erhaltenen Kurven stimmen befriedigend überein. (J. Chem. Soc. London **15**. 190. 9/11.) POSNER.

F. G. Edmed, *Bemerkung über die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Oleïn- und Elaïdinsäuren*. Bei der Unters. der oxydierenden Wirkung der Salpeters. auf Oleïns. fand Vf., daſs bei Gebrauch einer Salpeters. vom D. 1,2—1,3. Die einzige Einw. in einer Isomerisation von Oleïn- zu Elaïdins. bestand. Ist die D. der S. nicht höher als 1,25, und findet die Einw. in der Kälte statt, so ist die Ausbeute an Elaïdins. quantitativ. Wächst die Stärke der S. oder die Temperatur, so fällt die Ausbeute. Die Schnelligkeit der Umwandlung hängt von der Reinheit der Oleïns. ab. Die angewandte Salpeters. war durch langes Kochen sorgfältig von salpetriger S. befreit, welche bekanntlich eine ähnliche Umwandlung bewirkt. Salpeters. von der genannten Stärke wirkt in der Kälte nicht auf Elaïdinsäure ein. Heiſse, konz. Salpetersäure zersetzt sie nur bei längerem Kochen. (J. Chem. Soc. London **15**. 190 bis 191. 9/11.) POSNER.

Charles H. Clarke und **Edgar F. Smith**, *Die elektrolytische Oxydation der Bernsteinsäure*. Die Anodenflüssigkeit bestand aus einer Lsg. von Bernsteins. in bestimmten Mengen A., unter Zusatz von Natriumhydroxyd und befand sich in einer porösen Zelle, welche in die nur Natriumhydroxyd enthaltende Kathodenflüssigkeit tauchte. Als Elektrodenmaterial diente in einigen Fällen Pb, in anderen Ni; für die meisten Verss. fehlen diesbezügliche Angaben. Die angewendeten Stromdichten lagen in den Grenzen von 0,024—1,55 Ampère für 100 cm^3. Unter den Prodd. der Elektrolyse trat eine die Fl. rot färbende Substanz von aromatischem Geruche auf, F. 178°, deren Natur nicht näher bestimmt werden konnte. Es konnten ferner *Weinsäure* und *Oxalsäure*, sowie Sauerstoff, CO_2, CO, Äthylen und Methan nachgewiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 967—72. 9/11. [21/7.] JOHN HARRISON Lab. of Chemistry.) BÖTTGER.

F. Stolle, *Untersuchungen über Karamelkörper. II. Quantitative Bestimmung des Karamels in wässerigen Lösungen mittels des Spektroskops*. (Forts. von Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1899**. 800; C. **99**. II. 1021.) Vf. benutzte bei seinen spektroskopischen Unterss. über die quantitative Bestimmung des Karamels dessen Eigenschaft, die blaue Seite des Spektrums mehr oder weniger auszulöschen. In absol. A. ist Karamel unl. Es wird durch denselben aus seinen wss. Lsgg. ausgefällt. In Methylalkohol ist es ll., so daſs es mit Hilfe desselben leicht aus Lsgg. isoliert werden kann, welche noch andere spektroskopisch aktive Körper enthalten. Vf. bediente sich zu seinen Unterss. des kleinen, mit einer Skala versehenen VOGEL'schen Universalspektroskops. Zur Aufnahme der Lsgg. diente ein Beobachtungskästchen aus planparallelem Spiegelglas mit einer inneren Weite von 22 mm, welches durch ein mattgeschliffenes Glasstück verschlossen wurde. Es gelang Vf., eine Genauigkeit von 0,05% zu erreichen. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1899**. 839—41.) HAEFCKE.

Armand Gautier, *Darstellung und Bestimmung des Glykogens.* Die meisten Methoden zur Darst. des Glykogens führen zu einem unreinen Prod., und sind auch die Bestimmungsmethoden für Glykogen ungenau. Vf. empfiehlt die folgende Methode: Die grob zerkleinerten Substanzen werden, wenn sie keine Fll. sind, mit $1\frac{1}{2}$ Tln. sd. W. behandelt, nach 15 Min. fein zerrieben und dann 30—40 Min. in demselben W. gekocht. Die durch Auspressen gewonnene feste Substanz wird dann in derselben Weise nochmals behandelt, bis das Filtrat durch Jodwasser nicht mehr braun oder violett gefärbt wird. 2—3 l W. genügen zur Erschöpfung von 500 g Leber oder Muskel. Die neutralisierte und filtrierte Fl. wird bis zur Hälfte des Gewichtes eingedampft. Der zehnte Teil des Verdampfungsrückstandes wird alsdann abgekühlt u. mit neutralem Quecksilberacetat und sehr wenig Kaliumacetat verrieben. Die so erhaltene Verreibung wird zu der übrigen Fl. gegeben, und es wird alsdann geprüft, ob eine kleine Menge der abfiltrierten Fl. mit Quecksilberacetat nach 10 bis 15 Min. noch eine Fällung giebt. Tritt noch eine Fällung ein, so mufs zu der Gesamtmasse noch weiter Quecksilberacetat gegeben werden. Im allgemeinen genügen 20—25 g Quecksilberacetat für 1 l des Leberauszuges. Nach 12 stünd. Stehen bei 18—20° wird der Quecksilberniederschlag abfiltriert oder besser zentrifugiert und der Nd. mit einer 1%ig. Quecksilberacetatlsg. behandelt.

Das Filtrat enthält aufser dem Glykogen eine geringe Menge Hg-Verbb. Es wird mit Eg. angesäuert und in 85%ig. A. gegeben. Der Nd. wird mit 33%ig. A., welcher mit wenig Eg. angesäuert ist, ausgewaschen und das rohe, ausgefällte Glykogen nochmals bei 70—80° in W. gel., filtriert, mit 5%ig. Essigs. angesäuert, mit 2‰ NaCl versetzt, gekocht, abgekühlt, neutralisiert und nochmals mit A. gefällt. Sobald die Lsg. 38 Vol. A. enthält, ist in der Lsg. kein Glykogen mehr vorhanden. Das mit Alkohol gewaschene Glykogen wird dann an der Luft oder im Vakuum getrocknet.

Das so dargestellte Glykogen darf sich mit H_2S nicht braun färben (Abwesenheit von Hg) und beim Schm. mit KOH kein NH_3 geben. Das Glykogen ist rein, homogen, die Zus. entspricht der Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$. Der mit Hg-Acetat in der ursprünglichen Fl. bewirkte Nd. reifst kein Glykogen mit sich.

In 1000 Tln. einer gesunden menschlichen Leber wurden 20,5 g, in 1000 Tln. einer frischen Kaninchenleber 14,0 g Glykogen gefunden. Nach dem Waschen mit A. u. Ä., Trocknen im H_2SO_4-Exsikkator enthielten 100 g Glykogen aus Kaninchenleber 4,8 g, 100 g Glykogen aus Menschenleber 2,45 g, 100 g Glykogen aus Hühnerleber 1,35 g und 100 g Glykogen aus Pferdemuskeln 1,93 g H_2O. Die von Boehm und Clautrian angenommene Formel $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O$ würde 1,85% W. verlangen. Das Glykogen ist nur anscheinend l. in W. Eine bereits durch Papier filtrierte Lsg. giebt beim Filtrieren durch ein Asbestfilter allmählich Glykogen ab. Aus seinen wss. Pseudolsgg. wird das Glykogen durch A. gefällt, desgleichen durch eine schwach ammoniakal. Lsg. von Pb-Acetat. Beim Erhitzen mit 3%ig. KOH giebt Glykogen nicht Körper, welche Fehling'sche Lsg. reduzieren. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralss. auf 115—120° verwandelt sich das Glykogen langsam in ein Gemisch reduzierender Zuckerarten, welches Gemisch je nach dem Ursprung des Glykogens verschieden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 701—5. [6/11.*].) Hesse.

Charles und **Georges Tanret**, *Über die Rhamninose.* Das *Xanthorhamnin*, das Glucosid der Früchte von Rhamnus infectoria, spaltet sich bei Einw. von verd. SS. nicht nur, wie man bisher annahm, in Rhamnetin und Rhamnose, sondern auch in Rhamnetin, Rhamnose und Galaktose. Die so entstehenden Verbb., Rhamnose und Galaktose, stammen aber ihrerseits aus einer Saccharose, welche beim Beginn der Hydrolyse von Xanthorhamnin entsteht, und welche Vff. *Rhamninose* genannt haben. Dieselbe wird am besten durch Einw. einer Diastase aus Rhamnus infectoria,

welche von LIEBERMANN, HÖRMANN, WARD u. DUNLOP *Rhamnose* genannt worden ist, für welche Vff. aber den Namen *Rhamninase* vorziehen, auf Xanthorhamnin (gel. in 15 Tln. W.) bei 45—70° dargestellt. Der durch Eindampfen der wss. Hydrolyselsg. gewonnene Sirup wird mit Ä. extrahiert, bis das unangegriffene Xanthorhamnin entfernt ist, und der Sirup durch $FeCl_3$ nicht mehr schwarz gefärbt wird. Die Lsg. des Sirups wird dann mit Tierkohle und der Verdampfungsrückstand mit A. behandelt. Der Verdampfungsrückstand der alkoh. Lsg. ist dann die Rhamninose (Ausbeute: 40%, anstatt 57%, wie der Theorie entspricht).

Die Rhamninose hat die Formel $C_{18}H_{32}O_{14}$, spaltet sich unter dem Einflufs von verd. SS. nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{32}O_{14} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_6$$

in 2 Mol. Rhamnose und 1 Mol. Galaktose. Die Rhamninose ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -41°$, F. 135—140° (unter Zers.), sll. in W., ll. in A., l. in 35 Teilen Eg., unl. in Aceton und Essigäther, schmeckt schwach zuckerartig. FEHLING'sche Lsg. wird reduziert, wie ungefähr $^1/_3$ Gewichtsteil Glucose thun würde. Rhamninose vergärt durch Bierhefe nicht, Invertin, Emulsin u. die Diastasen aus Aspergillus sind ohne Einw., sie bildet kein unl. Osazon oder Phenylhydrazon. Die Spaltung der Rhamninose durch verd. SS. verläuft sehr langsam. Mit 2,5%ig. H_2SO_4 dauert die Spaltung $3^1/_2$ Stdn., noch langsamer verläuft die Spaltung mit Essigs.

Bei der Behandlung einer konz. Lsg. mit 4%ig. Na-Amalgam addiert Rhamninose 2 Atome H und bildet *Rhamninit*, $C_{18}H_{34}O_{14}$, $[\alpha]_D = -57°$, welcher mit verd. H_2SO_4 zu Dulcit und Rhamnose hydrolysiert wird:

$$C_{18}H_{34}O_{14} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_5 + C_6H_{14}O_6.$$

Bei der *Oxydation der Rhamninose* mit HNO_3 entsteht hauptsächlich Mucins., bei mäfsiger Einw. auch Galaktons. — Bei der Oxydation mit Brom wird *Rhamninotrionsäure*, $C_{18}H_{32}O_{15}$, eine amorphe S., $[\alpha]_D = -94°$, erhalten, welche zur Rhamninose in demselben Verhältnis steht, wie die Laktobions. zur Laktose. Die Rhamninotrions. ist einbasisch, wie sich aus der Analyse des Ca-Salzes, $(C_{18}H_{31}O_{15})_2Ca$, u. des Ba-Salzes, $(C_{18}H_{31}O_{15})_2Ba$, ergiebt. Die S. wird durch Na-Acetat und basisches Bleiacetat nicht gefällt, wohl aber durch ammoniakal. Bleiacetat. Bei der Hydrolyse mit 2,5%ig. H_2SO_4 zerfällt die Rhamninotrions. nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{32}O_{15} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_7$$

in 2 Mol. Rhamnose und 1 Mol. Galaktonsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 725—28. [6/11.*].) HESSE.

Thomas Clarke, *Über β-Heptylamin.* I. Abhandlung. Bei der Einw. von Ammoniak in alkoh. Lsg. auf β-Heptylbromid hat der Vf. neben dem Hydrobromid des β-Heptylamins Heptylen erhalten. Es wird in dieser Arbeit zunächst über Derivate des ersteren berichtet. — *β-Heptylamin.* Zur Darst. wird Heptylbromid in einer geschlossenen Röhre im Wasserbade 48—72 Stunden mit alkoh. Ammoniak erhitzt, vom Inhalt wird nach Entfernung des NH_4Br der A. abdestilliert und der Rückstand auf Heptylamin verarbeitet. Dieses b. in reinem Zustande eine farblose, charakteristisch riechende und bitter schmeckende Fl., vom Kp. 142—144° $D.^{20}$ 0,7667, welche in A., Ä., PAe. leicht, in W. wl. ist. Aus dem abdestillierten A. schied sich beim Verd. neben unverändertem Heptylbromid Heptylen ab. — *β-Heptylaminhydrobromid* b., aus Gemisch von Bzl. und PAe. krystallisiert, dünne, seidenartige Nadeln, F. 163°, welche in A., Bzl. und W. ll., in PAe. fast unl. sind. *β-Heptylaminhydrochlorid*, durch Leiten gasförmiger HCl in die äth. Lsg. der Base, b. weifse, etwas zerfliefsliche Nadeln, F. 133°, von gleichen Löslichkeitsverhältnissen wie das Hydrobromid. Das *β-Heptylaminchlorplatinat*, $(C_7H_{15}NH_2HCl)_2PtCl_4$ krystallisiert

aus W. in grofsen gelben Tafeln, ist in A. ll. und zers. sich beim Erwärmen auf 195°. — *β-Heptylaminchloraurat*, $C_7H_{15}\cdot NH_2\cdot HClAuCl_3$, gelbe Krystalle, F. 63—64°, wl. in k., ll. in w. W. — Das *Oxalat* b. schöne weifse, bei 204—205° unter Zers. schm. Tafeln. Der Vf. beabsichtigt, das Studium des Heptylamins weiterzuführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1027—31. 9/11. [9/7.] Chemical Lab. of the Univ. of North Carolina.) Böttger.

Berthelot, *Untersuchungen über die Diamine. Diäthylendiamin (Piperazin).* Vf. veröffentlicht Unterss. über eine eingehende thermochemische Unters. des Piperazins. Das Hydrat $C_4H_{10}N_2\cdot 6H_2O$ schm. bei 44°, beim Erhitzen desselben destilliert erst reines W. über, welches eine Spur Base enthält. Dann werden die Destillate immer reicher an der Base. Bei 120° geht ein Destillat über, welches in der Vorlage krystallisiert. Dieses ist eine gesättigte Lsg. des Hydrats. Das Hydrat selbst geht erst bei 125—130° über, und über 130° die wasserfreie Base. Aus der Bestimmung der Lösungswärme dieser verschiedenen Destillate geht hervor, dafs nur ein beständiges Hydrat: $C_4H_{10}N_2\cdot 6H_2O$, existiert. Ein Hydrat, $C_4H_{10}N_2\cdot H_2O$, könnte, wenn es existiert, nur sehr wenig beständig sein. — Die Verbrennungswärme des wasserfreien Piperazins ergiebt sich zu 705,6 Cal., die Bildungswärme:

$$C_4 + H_{10} + N_2 = C_4H_{10}N_2 \cdot\cdot\cdot\cdot\cdot +16,6 \text{ Cal.}$$

ist ungefähr doppelt so grofs, als die Bildungswärme des Äthylendiamins, $C_2H_8N_2$: +8,8 Cal. Über die thermochemischen Beziehungen dieser beiden Verbb. spricht Vf. noch ausführlicher.

Das Piperazin verbindet sich mit 2 Mol. HCl unter B. eines Dichlorhydrats. Die Verb. erfolgt in zwei getrennten Phasen, wie aus den thermochemischen Bestimmungen sich ergiebt. Das Piperazin ist eine schwächere Base, als das Äthylendiamin. Durch Einw. von KOH oder NaOH auf das gel. Chlorhydrat wird das Piperazin fast vollständig ersetzt. Das Piperazindichlorhydrat hat die Formel $C_4H_{10}N_2\cdot 2HCl\cdot H_2O$. Bei der Lsg. in 60 Tln. W. von 16° absorbiert 1 Mol. des Dichlorhydrats +6,0 Cal. Das wasserfreie Dichlorhydrat hat eine Lösungswärme von —4,09 Cal. (1 Tl. Salz mit 35 Tln. W. von 16°). Die Bildungswärme des wasserfreien Salzes ist daher:

$$C_4H_{10}N_2 + 2HCl = C_4H_{10}N_2\cdot 2HCl \cdot\cdot\cdot\cdot +61,4 \text{ Cal.}$$

Für 1 Mol. HCl ergiebt sich also eine Wärmeentw. von +30,7 Cal. Vergleicht man diese Bildungsgleichung mit der des NH_4Cl (+38,2 Cal.) oder der Bildungsgleichung von Methylaminchlorhydrat und Äthylaminchlorhydrat, so ergiebt sich für Piperazin eine kleinere Zahl. Die Salze von schwächeren Basen, z. B. Anilin, zeigen dagegen eine kleinere Bildungswärme (+27,4 Cal.) als das Piperazin. Diese Zahlen sind für die Beurteilung der B. des Piperazins aus Äthylendiamin u. der Beurteilung des cyklischen Charakter des Piperasins von Bedeutung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 687—94. [6/11.*].) Hesse.

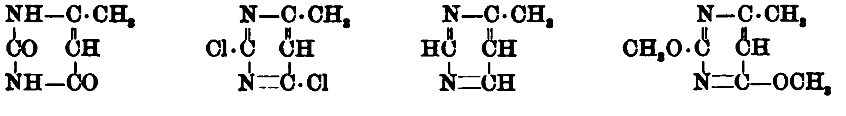
Berthelot, *Über einige Eigenschaften der Diamine, welche sich aus ihrer Neutralisation ergeben.* Vf. legt dar, dafs die Eigenschaften der Diamine, welche sich bei der thermochemischen u. alkalimetrischen Untersuchung der Neutralisation derselben ergeben, benutzt werden können, um ein Polyamin von einem Monamin zu unterscheiden, und um den Gehalt einer Lsg. an Polyamin und die Menge einer starken S., welche mit dem Polyamin verbunden ist, ohne es vollständig zu neutralisieren, zu bestimmen. Die thermochemischen Messungen sind schwierig ausführbar, geben aber in der That richtige Resultate. Dagegen kann man die alkalimetrischen Bestimmungen leicht und genau unter Anwendung von zwei Indikatoren ausführen. Die Ausführung dieser alkalimetrischen Bestimmungen kann in der Weise erfolgen, dafs man die gelöste Base durch eine starke S. neutralisiert, oder indem man einen bekannten Überschufs einer solchen S. zur Lsg. giebt u. dann mit KOH

neutralisiert. Unter Anwendung von zwei Indikatoren ergiebt jede dieser Proben drei numerische Bestimmungen des Gewichtes des Diamins. Vf. beschreibt eingehender die einzelnen Verss. Da diese Beschreibung zum Auszuge nicht geeignet ist, sei bezüglich der Einzelheiten auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 694—700. [6/11.*].) Hesse.

Hugo Schiff, *Über Methylenasparagin und verwandte Verbindungen.* Über *Methylenasparagin* u. *Dimethylenasparagin* s. Vf. (Chem.-Ztg. **23**. 20; C. **99**. I. 421). Vf. hat eingehender den Einfluſs der Verdünnung mit W. auf die B. von Methylenasparagin studiert und die l. c. angegebenen Bedingungen am günstigsten für die Darstellung von Methylenasparagin gefunden. — *α-Asparagin* $CO(NH_2)\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot COOH$, ein Glykokollamidderivat, giebt als solches eine intensiv rote Biuretrk., liefert mit Formaldehyd ein Methylenasparagin-*α*, das aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnte. — *Homoasparagin*, $CO(NH_2)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot COOH$, bildet mit Formaldehyd ein *Methylenhomoasparagin*, $CO(NH_2)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot (N:CH_2)\cdot COOH + H_2O$, farblose krystallinische M., ll. in W., die keine Biuretrk. giebt. Ein Kupfersalz, $[CO(NH_2)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(N:CH_2)\cdot COO]_2Cu$, glänzende Nadeln, zieht an feuchter Luft W. an. — Untersucht wurden noch *Methyl-* und *Dimethyl-α-asparagin*, $CO(NH_2)\cdot CH(NHCH_3)\cdot CH_2\cdot COOH$ u. $CO(NHCH_3)\cdot CH(NHCH_3)\cdot CH_2\cdot COOH$, von denen nur das erstere die Biuretrk. giebt. Das zweite zeigt schwachsaure Eigenschaften, während das *Methylaminodimethylsuccinamid*, $CO(NHCH_3)\cdot CH\cdot(NHCH_3)\cdot CH_2\cdot CO(NHCH_3)$, schwach alkalisch ist. Das *Glutamin* giebt eine blauviolette Biuretrk., ist demzufolge als ein Homologes des *β*-Asparagins, $CO(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$, aufzufassen. Das *Methylenglutamin* stellt eine farblose, krystallinische, in W. ll. M. dar. — Weitere Mitteilungen über das Verhalten anderer Amidoss. gegen Formaldehyd, ihre Konstitutionsbestimmung mit Hilfe der Biuretrk. sollen bald folgen. (Gaz. chim. ital. **29**. II. 285—303. 30/10. Florenz.) Roth.

S. Gabriel und **J. Colman**, *Zur Kenntnis der Abkömmlinge des 4-Methylpyrimidins.* Das aus Methyluracil (I.) u. $POCl_3$ leicht erhältliche *4-Methyl-2,6-dichlorpyrimidin* (II.) geht, wie die Vff. kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1533; C. **99**. II. 108) nachgewiesen haben, durch Kochen mit Zinkstaub und W. in 4-Methylpyrimidin (III.) über; wie die folgenden Verss. zeigen, sind die beiden Cl-Atome der Verbindung II., auſser durch H, auch durch andere Atome und Gruppen ersetzbar.

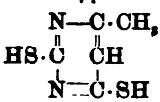
I. II. III. IV.



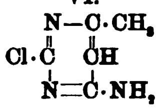
4-Methyl-2,6-dimethoxypyrimidin (IV.), durch $^1/_2$-stünd. Kochen von II. mit Na-Methylat in Holzgeist dargestellt; gelbes, aromatisch riechendes Öl, das leicht krystallinisch erstarrt und dann bei 69—70° schm.; Kp_{763}. 213°. — Pt-Salz. Orangegelbe, schief abgeschnittene Nadeln. — Au-Salz. Citronengelbe Nädelchen. — Pikrat. Swl., gelbe Blättchen. — *4-Methyl-2,6-dithiopyrimidin* (V.), durch zweistündiges Erhitzen von II. mit alkoh. KSH-Lsg. bereitet; wird aus h. verd. KOH durch Essigs. in Form spitzrhombischer, gezahnter, swl. Nädelchen gefällt, die sich beim Erhitzen bräunen, ohne bis 280° zu schm. — Erhitzt man das 4-Methyl-2,6-dichlorpyrimidin mit alkoh. NH_3 6 Stdn. auf 100°, so entstehen nebeneinander *4-Methyl-6-amino-2-chlorpyrimidin* (VI.) und *4-Methyl-2-amino-6-chlorpyrimidin* (VII.), von welchen nur das letztere in (6 Tln. sd.) Bzl. l. ist. Base VI. krystallisiert aus A. in schief abgeschnittenen Säulen vom F. 215—216°; l. in sd. W.; ll. in Salzs. — Pt-Salz. Orange-

gelbe Prismen. — Au-Salz. Citronengelbe Nädelchen. — Dichromat. Zll., orangegelbe, flache Nadeln. — Pikrat. Wl., mikr. Stäbchen. — Daſs der Base VII. die ihr beigelegte Formel zukommt, folgt daraus, daſs sie auch beim zweistünd. Kochen des *Iminomethyluracils* (VIII.) von JAEGER (LIEBIG's Ann. **262**. 365; C. **91**. I. 787) mit $POCl_3$ entsteht: seidenglänzende, spitze Nadeln aus A.; F. 181—182°; die Lsg. in Salzs. giebt mit Pt- und Au-Chlorid, Pikrins. und Ferrocyankalium schön krystallisierte Fällungen.

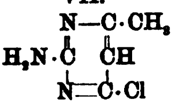
V.



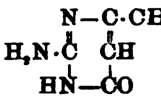
VI.



VII.

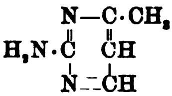


VIII.

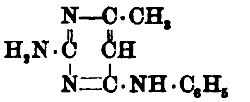


Umsetzungen des 4-Methyl-2-amino-6-chlorpyrimidins (VII.). Beim Kochen mit HJ vom Kp. 127° und rotem P bildet sich das Iminomethyluracil (*4-Methyl-2-amino-6-oxypyrimidin*) zurück; glasglänzende, flache Nadeln aus viel W., die sich von etwa 290° an schwärzen und bei 297—299° aufschäumen. — Durch $2^1/_2$-stünd. Kochen mit Zinkstaub und W. wird das Cl entfernt, unter B. von *4-Methyl-2-aminopyrimidin* (IX.); glitzernde Blätter aus Wasser, die auf dem Wasserbad unter Verbreitung des Geruches nach Acetamid als seidenglänzende Nadeln sublimieren; F. 159—160°. — Beim Erwärmen mit Anilin geht die Base VII. unter lebhafter Rk. in *4-Methyl-2-amino-6-anilinopyrimidin* (X.) über; Nadeln aus viel W. oder wenig A.; F. 173°. — Chlorhydrat. Feinkrystallinisches Pulver. — Dichromat. Gelbe, swl., krystallinische M. — Pikrat. Gelbes Pulver. — Pt-Salz. Wl., gelbliche, mikr. Nädelchen. — Au-Salz. Verfilzte Nädelchen. — *4-Methyl-2-amino-6-thiopyrimidin* (XI.) aus VII. und alkoh. KSH-Lsg. bei 100°; gelbe Nadeln aus W.; ll. in fixen Alkalien und SS.; wl. in sd. A., W.; sublimiert bei hoher Temperatur, ohne zu schm. — Beim Schütteln mit Benzoylchlorid giebt die Verb. in alkal. Lsg. eine in Alkali unl. Benzoylverb.; flache, schief abgeschnittene Nadeln aus 50%igem A.; swl. in h. Aceton, Bzl., Essigester; sintert von 128° ab, schm. bei 130—133°, er-

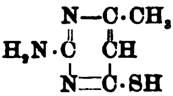
IX.



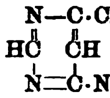
X.



XI.



XII.

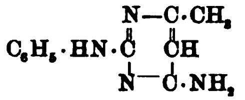
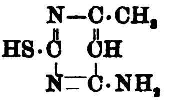
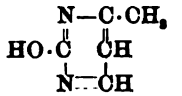
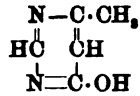


starrt dann wieder zu einer gelblichen Krystallmasse, die sich bei 190—200° verflüssigt. Hierbei hat sich eine mit der alkaliunl. S-Benzoylverb. isomere alkalilösl. N-Benzoylverb. (4-Methyl-2-benzoylamino-6-thiopyrimidin) gebildet, die aus A. in Form eines aus kleinen Rhomboedern bestehenden, citronengelben Pulvers niederfällt, das von ca. 180° ab sintert u. bei 189° schm. — Erhitzt man die Verb. VII. oder auch die isomere VI. mit Harnstoff auf ca. 195°, bezw. 210°, so entsteht eine *Verbindung* $C_8H_{11}N_7O_2$ von noch unbekannter Konstitution; Nädelchen aus W., die beim Erhitzen sublimieren, ohne zu schm. — Chlorhydrat. Spitze, zu Sternen vereinigte, in verd. Salzs. wl. Nadeln.

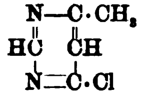
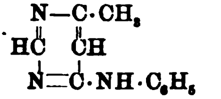
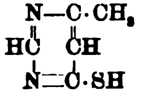
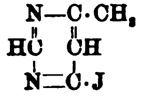
Verhalten des 4-Methyl-6-amino-2-chlorpyrimidins (VI.). Beim Kochen mit HJ + rotem P entsteht *4-Methyl-6-aminopyrimidin* (XII.); glasglänzende Prismen oder derbe Säulen aus wenig W.; bildet sich auch bei der Verwendung von Zinkstaub + Wasser als Reduktionsmittel; F. 194—195°; sublimiert in Nadeln oder Blättchen; destilliert unzers.; l. sich — im Gegensatz zur isomeren Base IX. — in W. mit stark alkal. Rk. — Pt-Salz. Zugespitzte, flache, gelbe Nadeln. — Pikrat. Gelbes Pulver. — Au-Salz Gelbe, gefiederte Nadeln. — Durch Erwärmen mit Anilin

geht aus VI. leicht das *4-Methyl-2-anilino-6-aminopyrimidin* (XIII.) hervor: glasglänzende Täfelchen oder kurze Prismen aus verd. A.; F. 118—119°. — Chlorhydrat. Radialfaserige Krystallkugeln aus Salzs. — *4-Methyl-6-amino-2-thiopyrimidin* (XIV.), aus VI. und alkoh. KSH; irisierende, rhombische Blättchen oder flache, linealartige Nadeln aus W., die sich von 260° ab bräunen, bei 280° aber noch nicht geschmolzen sind, auf dem Uhrglas erhitzt, zerspringen die Krystalle und schm. schliefslich unter Schwärzung und Aufschäumen.

Beim Eintragen von 4-Methyl-2,6-dichlorpyrimidin (II.) in eine h. Mischung von HJ (Kp. 127°) und rotem P bildet sich, wie die Vff. schon l. c. mitgeteilt haben, ein Methyloxypyrimidin; eine Entscheidung zwischen den für diese Verb. möglichen Formeln XV. und XVI. liefs sich erst jetzt, und zwar zu Gunsten der letzteren,

XIII.

XIV.

XV.

XVI.


treffen, nachdem es gelang, das Hydroxyl durch Cl u. dann durch NH_3 zu ersetzen, und so zu dem weiter oben beschriebenen 4-Methyl-6-aminopyrimidin (XII.) zu gelangen. Das *4-Methyl-6-oxypyrimidin* krystallisiert aus Bzl. in flachen, zugespitzten Nadeln; F. 149—150°; destilliert unzers.; ll. in Wasser, $CHCl_3$, w. Ä., A. — Durch $^1/_2$-stünd. Erwärmen mit $POCl_3$ geht das Jodhydrat dieser Base in *4-Methyl-6-chlorpyrimidin* (XVII.) über; stechend riechende Krystallmasse; F. 38—39,5°; Kp_{758}. 173 bis 174°; verflüchtigt sich allmählich an der Luft; ll. in SS.; liefert mit NH_3 4-Methyl-6-aminopyrimidin (XII.) und mit Anilin *4-Methyl-6-anilinopyrimidin* (XVIII.),

XVII.

XVIII.

XIX.

XX.


verfilzte Nädelchen (aus viel W.) vom F. 146°. — Von alkoh. KSH wird das 4-Methyl-6-chlorpyrimidin bei 100° in *4-Methyl-6-thiopyrimidin* (XIX.) übergeführt; flache, schief abgeschnittene, gelbliche Nadeln, resp. rhombische Blättchen aus viel W., die von ca. 190° ab sintern und bei 255° aufschäumen. Die Oxydation des Merkaptans zum *4,4'-Dimethyldipyrimidyl-6,6'-disulfid*, $CH_3 \cdot C_4H_2N_2 \cdot S \cdot S \cdot C_4H_2N_2 \cdot CH_3$, gelang in alkal. Fl. durch J-KJ-Lsg.; krystallinische Körner aus Lg., die etwas über 100° erweichen und bei 105—107° schm.; sll., aufser in Lg. — Die bei der Einw. von rauchender HJ auf das 4-Methyl-2,6-dichlorpyrimidin (II.) entstehende Base ist, da sie von Anilin in das 4-Methyl-6-anilinopyrimidin übergeführt wird, *4-Methyl-6-jodpyrimidin* (XX.), eine stechend riechende, bei etwa 20° schm. Krystallmasse. — In entröteter, rauchender Salpeters. l. sich *4-Methylpyrimidin* (III.) unter Zischen, bezw. bei nicht genügender Kühlung unter Feuererscheinung auf; führt man die Rk. bei 35—40° zu Ende, so gewinnt man eine *Base* $C_{10}H_8N_6O_2$; glänzende Rhomboeder oder rhombische Täfelchen aus W., die bei 134° schm. und bei stärkerem Erhitzen verpuffen. — Nitrat, $C_{10}H_8N_6O_2 \cdot 2HNO_3$. Derbe Rhomboeder; F. 157° unter heftigem Aufschäumen. — Pt-Salz, $C_{10}H_8N_6O_2 \cdot H_2PtCl_6$. Orangegelbe Nadeln, die bei 250° noch nicht schmelzen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2921—35. 13/11. [23/10.] I. Berliner Univ.-Lab.) STELZNER.

Daniel Strömholm, *Über Diäthylendisulfidthetin.* Schwefelhaltige Analoga der Betaïne, Thetine genannt, sind zuerst von CRUM BROWN u. LETTS (Jahresber. **1878**.

681) dargest. worden, später untersuchte **Carrara** (Gaz. chim. ital. **23**. I. 493; C. **93**. I. 824) speziell das kryoskopische Verh. derselben, und kürzlich (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2283; C. **98**. II. 970) beschrieb der Vf. die Quecksilberhaloiddoppelsalze einiger Thetine. Durch Addition einer Monohalogenfetts. an Dialkylsulfide oder Anlagerung von Alkylhaloiden an carboxylhaltige Sulfide erhält man Verbb. der Form $R_2S(Ac)\cdot CH_2\cdot COOH$[R = KW-stoff-Radikal, Ac = Säurerest, X = Halogen], welche der Vf. *sauer reagierende Thetinsalze* nennt, da sie wegen der freien COOH-Gruppe noch saure Eigenschaften aufweisen. Bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit dieser Salze erhielt **Carrara** Zahlen, welche von der gleichen Gröfsenordnung waren, wie die von **Bredig** (Z. physik. Ch. **13**. 323; C. **94**. I. 756) bei den Betaïnen ermittelten; die genannten Autoren schliefsen aus den von ihnen gefundenen Zahlen, dafs die Thetin- und Betaïnsalze in aufserordentlich hohem Grade hydrolysiert seien; der Vf. zeigt jedoch, dafs dies aus folgenden Gründen nicht der Fall sein kann, dafs man vielmehr hier eine Spaltung des Salzmoleküls in drei Ionen anzunehmen hat, nämlich in $\overset{+}{H}$, $\overset{-}{Ac}$ und $R_2N{<}^{CH_2\cdot CO_2(-)}_{(+)}$. Würde in den wss. Lsgg. thatsächlich eine weitgehende Hydrolyse in $\overset{+}{H}$, $\overset{-}{Ac}$ und $R_2N(OH)\cdot CH_2\cdot COOH$ eingetreten sein, so müfsten die freien Thetine und Betaïne als Salze einer sehr schwachen Base mit einer sehr schwachen S. angesehen werden; es lassen sich jedoch zu Gunsten einer der oben formulierten Ionisation entsprechenden starken Säurenatur der in Rede stehenden Salze nachstehende Ausführungen geltend machen: **Ostwald** (Z. physik. Ch. **9**. 553; C. **92**. I. 659) sagt: Je näher bei einem zweiwertigen negativen Ion (bei zweibasischen SS.) die Ladungen liegen, um so schwächere Ionisationstendenz hat das zweite, um so gröfsere das erste H-Atom. — **Noyes** (Z. physik. Ch. **11**. 495; C. **93**. II. 140) hat ebenfalls festgestellt, dafs die Dissociationskonstante des sauren Salzes einer zweibasischen S. um so kleiner ist, je näher die Carboxylgruppen liegen, und **Bredig** hat darauf hingewiesen, dafs bei Diaminen die basischen Eigenschaften der zweiten Aminogruppe um so geringer sind, je näher die Aminogruppen bei einander stehen. — Ist also hierdurch festgestellt, dafs die negative Ladung eines Moleküls die Abscheidung von H Ionen erschwert, so gewinnt auch die Annahme an Wahrscheinlichkeit, dafs eine positive Ladung die Abscheidung von H-Ionen erleichtern wird. — Die Thetinsalze schwacher SS. setzen sich in W. zum gröfsten Teil in Thetin u. undissociierte S. um; ist letztere flüchtig, so hinterbleibt beim Abdampfen der Lsg. das freie Thetin, $R_2S{<}^{CH_2}_{O-}{>}CO$, welches man auch durch Schütteln der Lsg. eines Thetinhaloids mit Silberoxyd erhalten kann. Diese Thetine besitzen nicht wie die Sulfinhydroxyde basische, sondern Salznatur, dagegen nehmen sie 1 Mol.-Gew. KOH unter B. von Salzen der Zus. $R_2S(OH)\cdot CH_2\cdot COOK$ auf, welche leicht in W. und das K-Salz einer Sulfurancarbons. zerfallen [Sulfurane sind nach V. **Meyer** Verbb. vom Typus $CH_2:CH\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot R$]. Die freien Thetine sind im allgemeinen, ihrem salzartigen Charakter entsprechend, in W. u. auch in A. viel leichter l. als in Ä.; bei der Einw. von Brom auf ihre Haloidsalze entstehen, unter Entw. von CO_2, Körper der Formel $R_2S(Ac)\cdot CHX_2$. — Neutrale Thetinsalze, $R_2S(Ac)\cdot CH_2\cdot COOMe$, werden durch Vereinigung des freien Thetins mit Salzen erhalten; falls nicht die Verb. Me·Ac in W. unl. ist und deshalb unter Zurücklassung von freiem Thetin ausfällt, lassen sie sich auch durch Neutralisation der obigen sauren Salze mit einer Base darstellen.

Experimenteller Teil. Das *Diäthylendisulfidthetin*, $S{<}^{CH_2\cdot CH}_{CH_2\cdot CH}{>}S{<}^{CH_2}_{O-}{>}CO$, welches zu den Verss. gewählt wurde, weil es, im Gegensatz zu vielen anderen Thetinen, eine gut krystallisierende und beständige Verb. ist und seine Abkömmlinge ebenfalls der Unters. leicht zugänglich sind, erhält man wie folgt: Eine alkoholische

Äthylenbromidlsg. vermischt man allmählich mit einer H_2S-gesättigten alkoh. Lsg. der berechneten Menge KOH, erwärmt auf 40—45° und erhält dann die Temperatur bei 45—55°; nach beendigter Rk. säuert man mit Schwefels. an, treibt mit Dampf über, fällt das Destillat mit Bleiacetat, entfernt A. und $C_2H_4Br_2$ durch Dampf, übersättigt mit Schwefels. und treibt nochmals mit Dampf über. Das *Äthylenmerkaptan*, $HS\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH$, entsteht so in einer Ausbeute von 40—50% der Theorie; es wurde nach der Vorschrift von V. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 3259) mittels Äthylenbromid + Na-Äthylat ein *Dithäthylendisulfid*, $S<{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}>S$, übergeführt u. letzteres dann mit Bromessigs. durch Erwärmen vereinigt. Die Lsg. des so gewonnenen Bromids gab dann durch Schütteln mit Silberoxyd und Eindampfen der filtrierten Fl. das freie Diäthylendisulfidthetin. Nadeln aus W.; zll. in A., W.; unl. in Ä.; die wss. Lsg. reagiert neutral und schmeckt bitter. Die aus W., sowie aus A. erzielten Krystalle enthalten 2 Mol. H_2O, welche sie im Vakuumexsikkator, sowie unter dem Einflufs des Sonnenlichtes abgeben; fügt man eine Spur wasserfreier Substanz zu der in einem gewöhnlichen Exsikkator befindlichen wasserhaltigen Verb., so verliert die letztere — infolge einer Art katalytischer Wirkung der ersteren — leicht das Krystallw. Das wasserfreie Thetin bildet atlasglänzende, sehr hygroskopische Schuppen, die sich oberhalb 130° zers., bei sehr schnellem Erhitzen jedoch erst bei ca. 145° fortkochen. — Die sauer reagierenden Salze, $SC_4H_8S(Ac)\cdot CH_2\cdot COOH$, dieses Thetins wurden teils durch Umsetzung des Bromids mit Ag-Salzen, teils direkt durch Vereinigung des freien Thetins mit SS. gewonnen.

Die neutralen Salze $SC_4H_8S(Ac)\cdot CH_2\cdot COOMe$, liefsen sich durch Neutralisation der sauren Salze oder durch Anlagerung von Salzen an das Thetin selbst darstellen. *Bromid*, $SC_4H_8S(Br)\cdot CH_2\cdot COOH$. Büschel fast quadratischer Prismen, die, langsam erhitzt, bei 159° zu einer rotbraunen Fl. schm. und sich wenige Grade höher zers.; ll. in h. W.; l. in 7—8 Teilen k. W.; wl. in A. — Ca-Salz, $(C_6H_{10}S_2O_2Br)_2Ca$ + $5H_2O$. Schmale, ziemlich dicke Blätter, die an der Luft rasch verwittern. — Ba-Salz, $(C_6H_{10}S_2O_2Br)_2Ba$ + $4H_2O$. Luftbeständig. — Cu-Salz, ll. blaue Krystalle. — Die Alkalisalze waren nicht in festem Zustande erhältlich; beim Einengen ihrer Lsgg. krystallisierte Thetin aus. — Durch Vereinigung äquivalenter Mengen des Bromids und freien Thetins wurde das basische Bromid $(SC_4H_8S\cdot CH_2\cdot COO)_2HBr$ erhalten; harte Krystalle; F. 179° unter Zers. — Ein gemischtes basisches Bromid aus dem Sulfid- und Oxysulfidthetin war nicht darstellbar; aus der Lsg. krystallisierten, neben der eben beschriebenen Verb., schmale Tafeln von F. 168°, welche wahrscheinlich das Salz $(OSC_4H_8S\cdot CH_2\cdot COO)_2HBr$ waren. — *Diäthylendisulfidthetinchlorid*, $SC_4H_8S(Cl)\cdot CH_2\cdot COOH$; schm. bei etwa 167° unter Zers. nach vorhergehender Sinterung. — Ca-Salz, $(C_6H_{10}S_2O_2Cl)_2Ca$ + $5H_2O$. — Vermischt man alkoh. Lsgg. des Thetins mit (wasserhaltigem) $FeCl_3$, so fällt ein gelbbrauner, in W. sll. Nd. aus, welcher, der Analyse nach, aus 85% $SC_4H_8S(Cl)CH_2\cdot CO_2\cdot Fe(OC_2H_5)\cdot Cl$ + H_2O und 15% $SC_4H_8S(Cl)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot Fe(OC_2H_5)_2$ besteht; beim Eindampfen einer wss. Lsg. von Thetin und $FeCl_3$ bildet sich als rote M. die Verb. $SC_4H_8S(Cl)\cdot CH_2\cdot COO\cdot FeCl_2$. — Das Doppelsalz $HgCl_2$ + $SC_4H_8S(Cl)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot HgCl$ + $2HgCl_2$ hat der Vf. schon früher (l.c.) beschrieben. - Das *Diäthylendisulfidthetinjodid* wurde nicht mit Sicherheit erhalten; als die Lsg. mit HJ eingedampft wurde, schieden sich violette Nadeln eines zers. Superjodids ab; beim Verdunsten des Filtrates krystallisierten schiefwinkelige Prismen aus, die bei 130° zu einer dunkelroten Fl. schm. und vielleicht ein basisches Salz waren. — Ba-Salz, $(C_6H_{10}S_2O_2J)_2Ba$ + $4H_2O$. Zers. sich bei 70°. — *Disulfat*, $SC_4H_8S(O\cdot SO_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot COOH$. Krystalle aus verd. Schwefels. + A. Die Salze sind in W. sll. — *Nitrat*, $SC_4H_8S(O\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot COOH$ + H_2O, Schmale Blätter, die wasserhaltig bei 109°, wasserfrei bei 130° unter lebhafter Gasentw. schm. — Ag-Salz, $SC_4H_8S(O\cdot NO_2)\cdot CH_2\cdot COOAg$. Aus verfilzten Nädelchen bestehende Kugeln.

— *Benzolsulfonat*, $SC_4H_8S(O\cdot SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot COOH$. Grofse, ll. Tafeln; F. 171°. — *Trichloracetat*, $SC_4H_8S(O\cdot CO\cdot CCl_3)\cdot CH_2\cdot COOH$. Porzellanähnliche M.; F. 91° unter Aufschäumen. — Ba-Salz, $(C_8H_{10}S_2O_4Cl_3)_2Ba + 5H_2O$, Prismen. — *Pikrat*, $SC_4H_8S[O\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3]\cdot CH_2\cdot COOH$. Büschel gelber, in W. wl. Nadeln; F. 140°. — *Fluorid*, $SC_4H_8S(F)\cdot CH_2\cdot COOH$. Bildet sich beim freiwilligen Verdunsten einer konz., mit viel HF versetzten Thetinlsg. in schönen Krystallen, die bei 80° 1 Mol. H_2O abgeben; schm. exsikkatortrocken bei 136° unter Aufkochen; ll. in W.; zerfällt beim Eindampfen der Lsg. unter Zurücklassung von freiem Thetin. — *Acetat*, $SC_4H_8S(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot COOH + {}^1/_2H_2O$. Prismen, die im Exsikkator wasserfrei werden und dann bei 116—117° schm.; wird in W. sehr leicht zers. — In fl. SO_2 l. sich das Thetin sehr leicht; das entstehende *Sulfit*, eine feste, weifse M., ist beständig, wird aber im W. sofort unter Entw. von SO_2 zerlegt. — Durch Einw. von KOH auf das in W. gel. Thetin bildet sich das K-Salz der *Vinylthioäthylenthioglykolsäure* oder *Sulfurancarbonsäure*, $C_6H_9S_2O_2K$. Weifse amorphe M.; sll. in W., wl. in A.; gibt beim Ansäuern die freie S., $CH_2:CH\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot COOH$, als bräunliches, unangenehm riechendes Öl, das in W. wl., in A. und Ä. ll. ist. Nebenher bilden sich auch in Ä. wl. Nadeln (aus A.) vom F. 122°, die wahrscheinlich eine polymere Modifikation darstellen. Dieser polymeren S. scheint auch das in W. wl., amorphe Ba-Salz, $(C_6H_9S_2O_2)_2Ba$, zuzugehören.

Eine Reihe von Verbb., bei deren B. auch das zweiwertige S-Atom des Diäthylendisulfidthetins mitgewirkt haben dürfte, entstand bei der Einw. von H_2PtCl_6 und Platiniten auf das Thetinchlorid. Versetzt man z. B. eine Lsg. des letzteren mit Platinchlorid, so fällt ein amorpher, gelber Nd. der Zus. $C_8H_{11}S_2O_2Cl_5Pt$ aus, welcher beim Eintrocknen in eine leichte, elektrische M. übergeht, die in NaOH ll. ist. — Vermischt man die k., ziemlich verd. Lsg. von 2 Mol.-Gew. Thetin mit einer ebensolchen von 1 Mol.-Gew. K_2PtCl_4, so schlägt die anfangs violette Farbe der Fl. bald in gelb um und fällt ein aus mkr., anisotropen, gelben Kryställchen bestehender Nd. aus, welcher die Formel:

$$PtCl_2\cdot[SC_4H_8S<\substack{CH_2\\O-}>CO]_2$$

besitzt; das in W. und organ. Solvenzien unl. Doppelsalz, zers. sich bei 150°. Dampft man die mit dem Platinit versetzte Lsg. auf dem Wasserbade ein, so erhält man eine braungelbe, krystallinische, ll. M., in der wahrscheinlich ein Salz $PtCl_2\cdot[SC_4H_8S(Cl)\cdot CH_2\cdot COOK]_2$ vorliegt. — Läfst man die mit Calciumchloroplatinat versetzte Lsg. in der Kälte krystallisieren, so scheiden sich, zu Gruppen vereinigte, gelbrote Krystalle der Formel:

$$PtCl_4\cdot[SC_4H_8S(Cl)\cdot CH_2\cdot COO]_2Ca + 2{}^1/_2H_2O$$

aus, welche im Exsikkator nur ${}^1/_2$ Mol. H_2O abgeben und sich bei 145° zers. Erwärmt man die Fl. jedoch auf dem Wasserbade, so fällt ein Ca-freies amorphes Prod. aus, das gegen 37% Pt enthält; eine ähnlich zusammengesetzte, jedoch krystallinische Substanz wird durch Erwärmen der Lsg. von 2 Mol.-Gew. Thetin mit 1 Mol. Na_2PtCl_4 gewonnen. — Von den Einwirkungsprodd. des Ca-Platinits wurde das Salz:

$$Cl_2Pt\cdot[SC_4H_8S(Cl)\cdot CH_2\cdot CO_2]_2Ca\cdot PtCl_4 + 4H_2O$$

in Gestalt halbkugelförmiger roter Krystalle erhalten, welche bei 110° unter geringer Zers. wasserfrei wurden.

Oxydiäthylendisulfidthetinverbindungen. Das freie Thetin, $OS<\substack{CH_2\cdot\\CH_2\cdot}\substack{CH_2\\CH_2}>S<\substack{CH_2\\O-}>CO + H_2O$, wurde durch Einw. von Silberoxyd auf das Bromid

(s. unten) gewonnen; harte Blätter aus W.; F. 133° unter Zers.; in A. viel schwerer, in W. viel leichter l. als Diäthylendisulfidthetin. — Das *Bromid*, $OSC_4H_8S(Br)\cdot CH_2\cdot COOH$, entsteht, wenn man zur wss. Lsg. des Diäthylendisulfidthetinbromids 1 Mol.-Gew. Brom fügt und zunächst auf gelinde siedendem Wasserbad, dann über Schwefels. konzentriert; dicke, rechtwinkelige Tafeln; F. 158—159°; ll. in W. — Ba-Salz. Leicht l. Krystallmasse. — Pt-Doppelsalz, $(OSC_4H_8S\cdot CH_2\cdot COOH)_2\cdot PtCl_6 + 4^1/_2 H_2O$. Glänzende, rotgelbe, zu Rosetten vereinigte Prismen, die 3 Mol. H_2O im Exsikkator, den Rest bei 100° abgeben. — Läfst man auf das Diäthylendisulfidthetinbromid mehr als 2 Atomgewichte Brom einwirken, so fällt schliefslich als ziegelrotes Pulver das Perbromid des Dibromthetinbromids, $OSC_4H_8S(Br)\cdot CBr_2\cdot COOH$, aus, das von n. W. unter Entw. von CO_2 und Abspaltung von Brom in das *Oxydiäthylendisulfiddibrommethylsulfinbromid*, $OSC_4H_8S(Br)\cdot CHBr_2$, übergeführt wird. Glänzende, oft zu Bündeln vereinigte Prismen oder Nadeln, die sich bei etwa 135° zers. und wl. sind. — Das diesem Bromid sehr ähnliche *Chlorid* zers. sich gegen 156°; sein Pt-Salz, $(C_5H_9Br_2S_2O)_2\cdot PtCl_6$, ist wl. — *Nitrat*, aus dem Bromid und $AgNO_3$; in W. ll. Krystalle. — Bei der Einw. des Broms auf in W. gelöstes *Dimethylthetinbromid*, $(CH_3)_2S(Br)\cdot CH_2\cdot COOH$, entsteht als dickes, rotbraunes Öl ein Superbromid, $(CH_3)_2\cdot S(Br)\cdot C(Br_2)\cdot COOH + xBr_2$; dies geht beim Erwärmen mit W. unter Entw. von CO_2 in Lsg. Aus letzterer scheidet Brom als gelbbraunes Krystallpulver ein Perbromid, $(CH_3)_2SBr\cdot CHBr_2 + xBr_2$, ab, das an W. leicht Brom abgiebt und sich in *Dimethyldibrommethylsulfinbromid*, $(CH_3)_2SBr\cdot CHBr_2$, umwandelt; hexagonale Tafeln, die bei 120—121° schm. und bei 170° wegkochen. — Pt-Salz, $(C_3H_7SBr_2)_2\cdot PtCl_6$. Schmale, in W. wl. Nadeln. — Durch Einw. von Chlor auf das Dimethylthetinchlorid in w. 8%ig. wss. Lsg. wurde das entsprechende *Dimethyldichlormethylsulfinchlorid* dargestellt, dessen Pt-Salz, $(C_3H_7SCl_2)_2\cdot PtCl_6$, in glänzenden Schüppchen ausfiel. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2892—2911. 13/11. [23/10.] Univ.-Lab. Upsala.)

Stelzner.

Manfredi Albanese, *Über die Umwandlung von Caffeïn in 3-Methylxanthin im tierischen Organismus.* (Gaz. chim. ital. **29**. II. 304—10; C. **99**. II. 705.) Roth.

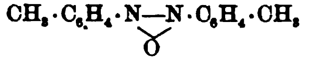
Bevan Lean, *Dibrombutantetracarbonsäureester und die Synthese der Tetrahydrofurfuran-α-α'-dicarbonsäure.* Butantetracarbonsäureester, in Chlf. gelöst, wird leicht von Brom in *αα'-Dibrombutantetracarbonsäureester*, $(C_2H_5OOC)_2\cdot CBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CBr\cdot(COOC_2H_5)_2$, umgewandelt. Krystallinisch, F. 83°. Liefert beim mehrstündigen Erwärmen mit starker Barythydratlsg. das unl. Bariumsalz der *Dihydroxybutantetracarbonsäure*, $Ba(O_2C)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CO_2)_2Ba\cdot H_2O$. Dasselbe liefert bei der Zers. mit verd. Schwefels. eine Lsg. der freien S., die beim Eindampfen der Lsg. in das *Monolakton*, $(HOOC)_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)\cdot COOH$ (O—CO, Ringschluss), übergeht (Silbersalz, $C_8H_6Ag_4O_{10}$). Die Verb. nimmt, wie alle δ-Laktone, leicht W. auf. Erweicht bei 145°. F. 156° unter CO_2-Entw. Erhitzt man eine wss. Lsg. des Laktons im Einschlufsrohr auf 150°, so findet Abspaltung von CO_2 statt. Die Lsg. hinterläfst beim Eindampfen Krystalle von der Zus. $C_6H_8O_5$. Die Verb. ist nicht, wie zunächst am wahrscheinlichsten war, das δ-Lakton der Dihydroxyadipins., $COOH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)$ (O—CO, Ringschluss), sondern liefert ein Silbersalz, $C_6H_6Ag_2O_5$. Die Wasserabspaltung hat also zwischen den beiden Hydroxylgruppen stattgefunden, und die Verb. ist: *Tetrahydrofurfuran-αα'-dicarbonsäure*, $HOOC\cdot C—O—C\cdot COOH$ ($CH_2—CH_2$, Ringschluss). Beginnt bei 65° zu schmelzen, ist aber erst bei 120° völlig geschmolzen. Danach schien ein Gemenge stereoisomerer SS. vorzuliegen, die durch fraktionierte Krystallisation aus W. zu trennen versucht

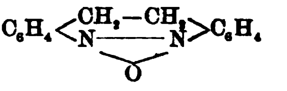
wurde. Es wurde erhalten *Tetrahydrofurfuran-αα'-dicarbonsäure*, $C_8H_8O_6$, vom F. 123—125°, und ein *Monohydrat*, $C_6H_{10}O_6$, vom F. 63—64°. Dasselbe liefert beim Stehen über Schwefelsäure eine *Tetrahydrofurfuran-αα'-dicarbonsäure*, $C_6H_8O_5$, vom F. 93—95°. Silbersalz, $C_6H_6Ag_2O_5$. Beim Stehen an der Luft wird das Monohydrat zurückgebildet. Dieser Fall von geometrischer Isomerie wäre der erste in der Furfuranreihe. Vf. diskutiert u. kritisiert die Arbeit TIEMANN's über *Isosaccharinsäure* und *Nor-Isosaccharinsäure* und zeigt, daſs alle Derivate dieser beiden SS. wahrscheinlich Derivate der *ββ'*-Dihydroxytetrahydrofurfuran-*αα'*-dicarbons. sind. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 197—99. 9/11.) POSNER.

W. R. Hodgkinson u. Hope, *Die Reaktion zwischen Kaliumcyanid und m-Dinitrobenzol.* Nach LOBRY DE BRUYN giebt m-Dinitrobenzol mit Cyankalium in alkol. Lsg. Oxäthylnitrobenzonitril (1 : 2 : 6). Die Vff. erhielten bei Wiederholung dieser Reaktion unter Anwendung reinster Reagenzien ein *Nitrocyanid*, $C_6H_3NO_2CN$ (? Ref.), das in W. l. ist, durch SS. gefällt wird u. aus A. in braunen Nadeln krystallisiert, die bei 200° verpuffen. Dieselbe Rk. erfolgt auch bei Anwendung von Methyl- und Propylalkohol als Lösungsmitteln. In Aceton oder Paraldehyd tritt kaum eine Rk. ein; bei Ggw. von viel W. verläuft sie wahrscheinlich anders. Die Verb. scheint durch Ätzkali oder Salzs. nicht verseift zu werden. (British Ass. Section B. Dover Meeting; Chem. News **80**. 211. 3/11.) BODLÄNDER.

Julius Schmidt, *Über die Reduktion des Nitrobenzols mit Natrium.* Wie W. LÖB (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1572; C. **97**. II. 346) gezeigt hat, entsteht bei der Einw. von Na auf Nitrobenzol in sd. Toluol eine schwarze Na-haltige Verb.; das gleiche Prod. erhielt der Vf. auch — entgegen den Angaben von A. W. v. HOFMANN u. GEYGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**. 915), als er dünnen Na-Draht auf in absolut trockenem Ä. gel. Nitrobenzol mehrere Monate bei gewöhnlicher Temperatur reagieren lieſs. Das nach dieser Zeit ausgeschiedene schwarzbraune Pulver erwies sich durch indirekte Analyse als ein Gemenge von Natriumoxyd und *Dinatriumphenylhydroxylamin*, $C_6H_5 \cdot N(Na) \cdot ONa$ (oder Dinatriumanilinoxyd, $C_6H_5 \cdot N(Na)_2 : O$); es besitzt stark reduzierende Eigenschaften, entzündet sich, völlig trocken, an der Luft, läſst sich aber, wenn man durch die eisgekühlte äther. Suspension trockene Luft leitet, in *o-Nitrophenol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, umwandeln. Durch vorsichtiges Zers. der Na-Verb. mit verd. Salzs. bildet sich *Phenylhydroxylamin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$, während die Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ in verd. Schwefels. *Nitrosobenzol*, $C_6H_5 \cdot NO$, und die Einwirkung von Jod ein Gemisch von Nitrosobenzol, *Nitrobenzol*, NaJ und NaJO ergiebt. — Azo- oder Azoxybenzol bildeten sich bei der Einwirkung von Na auf Nitrobenzol nicht; aus Phenylhydroxylamin und Na entstand ein Mononatriumsalz. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2911—19. 13/11. [23/10.] Univ.-Lab. Jena. — Techn. Hochschule. Stuttgart.) STELZNER.

Julius Schmidt, *Notiz über die Einwirkung von Natrium auf p-Nitrotoluol.* Die in der Überschrift angedeutete Rk. verläuft auch in äther. Lsg. viel energischer, als beim Nitrobenzol (vgl. das voranstehende Ref.); wendet man äquivalente Mengen Na und p-Nitrotoluol an, so bildet sich, neben *p-Azoxytoluol* (I) eine schwarzbraune,

I. 

II. 

in Ä. unl., an der Luft selbstentzündliche Na-Verb. Diese giebt bei der Zers. mit Salzs. einen roten amorphen Körper, der von KLINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 941) aus p-Nitrotoluol und Na-Methylat dargestellt und von BENDER und SCHULTZ

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 3234) näher unters. worden ist. Die Substanz ist, wie der Vf. später ausführlicher darlegen will, wahrscheinlich *Azoxydihydrostilben* (II). — Läfst man zwei Äquivalente Na auf die äther. Lsg. von einem Äquivalent p-Nitrotoluol reagieren, so erhält man, neben der obigen Na-Verb., p-Azoxytoluol in sehr geringer Menge und *p-Azotoluol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, orangerote Nadeln (aus A.) vom F. 143°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2919—20. 13/11. [23/10.] Techn. Hochschule Stuttgart.) STELZNER.

Charles A. Kohn und **W. Trantom**, *Die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd.* Es soll untersucht werden, ob bei der Darst. des Benzylalkohols aus Benzaldehyd und Soda ein Zwischenprod. entsteht. Es zeigt sich, dafs bei Ggw. von W. die einzigen Prodd. der Rk. Benzylalkohol u. Natriumbenzoat sind. Wendet man jedoch sorgfältig getrocknete Materialien an, so entsteht zu 10% Benzylbenzoat. Die Rkk. werden durch folgende Gleichungen erklärt:

1. $2C_6H_5CHO + NaOH = C_6H_5C(ONa)(OH)(OC_7H_7)$.
2. $C_6H_5C(ONa)(OH)(OC_7H_7) = C_6H_5CO_2Na + C_7H_7OH$.
3. $C_6H_5C(ONa)(OH)(OC_7H_7) = C_6H_5CO_2C_7H_7 + NaOH$..

Bei Ggw. von W. und bei Überschufs von Soda wird die Rk. 2, bei Überschufs von Aldehyd die Rk. 3 begünstigt. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 194. 9/11.) POSNER.

Carl Bülow und **Alfred Schlesinger**, *Darstellung von Isopyrazolderivaten aus [b. Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester.* Wie JAPP und KLINGEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2942; LIEBIG's Ann. **247**. 190; C. **87**. 1497; **88**. 1305) gefunden haben, entsteht aus Methylacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, und Diazobenzolchlorid statt des zu erwartenden [b. Anilin-azo]-methylacetessigesters, $CH_3CO \cdot C(CH_3)(N : N \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, unter Abspaltung von Essigs. eine anfangs als Benzolazopropionsäureester, $CH_3 \cdot CH(N : N \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, aufgefafste, später von V. MEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 15; C. **88**. 249) als Brenztraubensäureesterphenylhydrazon, $CH_3 \cdot C(: N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, erkannte Substanz. In gleicher Weise reagieren nach BISCHLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3143; **26**. 1881; C. **92**. II. 1068; **93**. II. 426) unter Abspaltung von Essigs. Diazoverbb. auf Phenacylacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, und Acetonylacetessigester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$, indem sich hierbei die α-Hydrazone des Benzoylpropionsäureesters, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(: N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, und Acetonylacetessigesters, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(: N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, bezw. Enolformen derselben, bilden, welche sich dann weiter zu Pyrazolderivaten kondensieren. — Da nun der *Diacetbernsteinsäureester*, $C_2H_5O_2C \cdot CH(COCH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, ebenfalls ein im Methylen substituierter Acetessigester ist, so hätte man annehmen sollen, dafs er sich analog mit 1 oder 2 Mol. von Diazoverbb. unter Herausspaltung von Essigs. vereinigen würde. Dies ist jedoch nicht der Fall; der Ester reagiert (in essigs. Lsg.) mit nur 1 Mol. Diazoverb. unter B. eines Azokörpers, welcher beim anhaltenden Kochen mit W. in ein Isopyrazolderivat übergeht und auch bei der Behandlung mit schwachen SS. oder Alkalien ganz überwiegend Pyrazol, bezw. Isopyrazol- (jedoch nicht Pyrazolon-) Kondensation erleidet. — In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen präzisiert der Vf. seine Ansicht über die Kuppelungsprodd. aus aliphatischen β-Ketonsäureestern und Diazoverbb wie folgt: Beim Arbeiten in essigs. oder neutralen Lsgg. entstehen primär durchaus nicht immer Hydrazone, sondern recht häufig wirkliche Azokörper, welche sekundär fast regelmäfsig in Hydrazone übergehen, wenn die Abspaltung einer negativen Gruppe (z. B. $CH_3 \cdot CO$) von dem C-Atom, welches auch mit der Azogruppe in direkter Bindung steht, erfolgen kann:

benzolazophenol (F. 168°) ist die m-Verb. Behandelt man p-Amidobenzolazophenol bei niedriger Temperatur mit einem Gemisch von Schwefels. und Natriumdichromat, so entsteht aus dem Komplex $NH_2C_6H_4N_2$ das Diazodichromat, und aus C_6H_4OH durch Oxydation Chinon. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 196—97. 9/11.) Posner.

Walther Borsche, *Über die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalische Nitrosophenollösungen.* Die in der Überschrift bezeichnete Rk. vollzieht sich unter lebhafter N-Entw. und scheint fünf verschiedene Prodd. zu liefern; drei von diesen Substanzen ließen sich wegen ihrer Neigung zum Verharzen bisher nicht rein darstellen, dagegen gelang es, ein Phenyl- und ein Diphenylnitrosophenol — welche allerdings nur in relativ geringer Menge entstehen — zu isolieren und durch fraktionierte Fällung ihrer alkal. Lsgg. mit CO_2 zu trennen. Die schwerer fällbare Verb., wahrscheinlich *2-Phenyl-4-nitrosophenol*, *(1-Oxy-4-nitrosodiphenyl)*, $C_6H_5\cdot C_6H_3(NO)\cdot OH$, krystallisiert aus A. in gelben, metallglänzenden Schuppen, die sich beim Erhitzen schwärzen und bei 174° lebhaft zers.; verdd. Alkalilsgg. sind gelb, konzz. tief rot gefärbt. — Benzoylverb., $C_{19}H_{13}NO_3$. Braungelbe Blättchen; F. 173—174° unter Zers. — *1-Oxy-4-aminodiphenyl*, $C_6H_5\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH_2$, durch Reduktion des Nitrosokörpers mit Sn + HCl dargestellt; sehr unbeständige Nädelchen; F. 192°. — Chlorhydrat, $C_{12}H_{11}NO\cdot HCl$. Ll. Krystallwarzen, die unscharf bei 214° zu einer schwarzvioletten Fl. schm. — Die Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ + H_2SO_4 ergab: *2-Phenyl-1,4-benzochinon*, $C_6H_5{}^2\cdot C_6H_3(:O)_2{}^{1,4}$; braune, stark glänzende Blättchen; F. 107°; wird von Reduktionsmitteln in ein sll. Hydrochinon übergeführt; bei Anwendung von SO_2 ließ sich hierbei als Zwischenprod. eine Verb. festhalten, die sich aus verd. Essigs. in schwarzvioletten, metallglänzenden Blättchen vom F. 176—177° abschied. — Die Einw. von Salpetersäure auf das Oxynitrosodiphenyl ergab ein *Dinitrooxydiphenyl*, wahrscheinlich der Konstitution $C_6H_2(OH)^1(C_6H_5)^2(NO_2)_2{}^{4,6}$; flache Nadeln oder glänzende, schiefwinkelige, dunkelgelbe Prismen; F. 203—204°. — Die aus der alkal. Reaktionsfl. durch CO_2 leichter fällbare Verb. ist vermutlich das *2,6-Diphenyl-4-nitrosophenol*, $(C_6H_5)_2C_6H_2(OH)\cdot NO$; olivengrüne, stark glänzende Blättchen aus Eg., die sich bei 242° zers.; die alkal. Lsgg. sind gelb bis tief rotbraun gefärbt. — Benzoylverb., $C_{25}H_{17}NO_3$. Nadeln oder glänzende, goldbraune Prismen aus $CHCl_3$ + A.; F. 163—164°. — Das durch Reduktion mit Zinngranalien + rauch. Salzs. bereitete *2,6-Diphenyl-4-aminophenol*, $(C_6H_5)_2C_6H_2(NH_2)\cdot OH$, krystallisiert aus verd. A. in perlmutterglänzenden Blättern, die sich an der Luft und im Lichte schnell rosenrot färben; F. 146—147°. — Chlorhydrat, $C_{18}H_{15}NO\cdot HCl$. Atlasglänzende Nadeln aus W., die sich oberhalb 180° dunkel färben und bei etwa 240° völlig zers. sind. — Das durch Oxydation des Amidophenols dargestellte *2,6-Diphenyl-1,4-benzochinon*, $(C_6H_5)_2{}^{2,6}C_6H_2(:O)_2{}^{1,4}$, bildet rote Nadeln vom F. 137—138°; das in Eg.-Lsg. durch Zinkstaub hieraus erzielte *2,6-Diphenyl-1,4-hydrochinon*, $(C_6H_5)_2{}^{2,6}C_6H_2(OH)_2{}^{1,4}$, sich bald bräunende, bei 177—178° schm. Blätter. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2935—40. 13/11. [2/11.] Chem. Inst. d. Univ. Göttingen.) Stelzner.

M. Busch, *Triazine aus o-Aminoazoverbindungen.* Für die Verb., welche nach H. Goldschmidt und Rosell (Ber. Dtsch. chem Ges. **23**. 501; C. **90**. I. 713) aus o-Aminoazotoluol, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$, und Phenylcyanat entsteht,

$$\text{I.}\quad CH_3\cdot C_6H_4<\begin{matrix}NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\\ N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{matrix}\qquad \text{II.}\quad CH_3\cdot C_6H_4<\begin{matrix}N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\\ N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{matrix}$$

kommen die Formeln I. und II. in Betracht, da die Azoverb., wie bekannt, auch tautomer als Phenylhydrazon des Toluchinonimids, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C_6H_3(CH_3):NH$, reagieren kann. War die Formel II., bezw. deren tautomere Nebenformel III. die ...as Carbanilid zutreffende, so stand zu erwarten, daß man durch Wasserent-

W. R. Hodgkinson und **L. Limpach**, *Eine Methode zur Trennung isomerer Xylidine aus dem Handelsprodukt.* Die Methode beruht auf der Thatsache, daſs das Acetat des m-Xylidins $(CH_3)_2{}^{1,3}(NH_2)^4$, sehr leicht krystallisiert, wenn das rohe Gemisch mit Essigsäure behandelt wird. Aus dem Filtrate dieses Acetats fällt Chlorwasserstoff das p-Xylidin, $(CH_3)_2{}^{1,4}(NH_2)^2$, als Chlorhydrat. Das Filtrat hiervon giebt beim Konzentrieren und Erwärmen das Chlorhydrat des Xylidins, $(CH_3)_2{}^{1,3}(NH_2)^2$, als krystallinisches Sublimat. Der Rückstand von Chlorhydraten der beiden o-Xylidine $(CH_3)_2{}^{1,2}(NH_2)^3$ und $(CH_3)_2{}^{1,2}(NH_2)^4$ wird hydrolysiert und die Basen in Formylderivate übergeführt. Das der ersteren Base krystallisiert ziemlich leicht, während das der anderen sehr schwer fest zu erhalten ist. (Proceedings Chem. Soc. **15.** 202. 9/11.) POSNER.

E. C. Szarvasy, *Elektrolytische Darstellung von Indulinfarbstoffen.* Wird ein Gemisch von Anilinchlorhydrat und Anilin unter bestimmten Bedingungen elektrolysiert, so entstehen Indulinfarbstoffe. Vf. beschreibt den Apparat, den er zur Ausführung dieser Experimente gebraucht hat. Es wurden folgende Prodd. abgeschieden: Indulin $C_{18}H_{15}N_3$; B 4, Anilidoindulin, $C_{24}H_{18}N_4$; Indulin 6 B, $C_{30}H_{23}N_5$, und Azophenin, $C_{36}H_{29}N_5$. Die Resultate beweisen, daſs das durch die elektrolytische Zers. des Anilinchlorchlorhydrats entstehende Chlor Diazotierung bewirkt, daſs unter gewissen Bedingungen die so entstandenen Azoverbb. mit Anilinchlorhydrat reagieren und zuerst Azophenin und dann Induline bilden. (Proceedings Chem. Soc. **15.** 194—95. 9/11.) POSNER.

Georg Cohn, *Über Salicylanilidacetsäure und ihre Derivate. Salicylanilid* und *-phenetidid* sind wegen ihrer Unlöslichkeit physiologisch wertlos, sie werden l. und brauchbar durch Umwandlung in die Acetss. Darst. durch Chloressigs. u. Natronlauge von 20% auf dem Wasserbad. *Salicylanilidacetsäure*, $C_{14}H_{13}O_4N = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. Trennung von unverändertem Salicylanilid durch Lösen in Natronlauge und Fällen desselben mit CO_2, die Acets. fällt erst durch Salzs. aus. Nadeln aus A. F. gegen 159°. Calciumsalz unl. Kupfersalz hellblau. — *Salicylphenetididacetsäure*, $C_{17}H_{17}O_5N = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Die Ausbeute ist nicht gut. Rhombische Blättchen aus Methylalkohol. F. 175—178°. In organischen Mitteln wl. Wird durch längeres Kochen mit Kalilauge nicht zers. Natriumsalz, zu Kugeln vereinigte Nädelchen, aus A.; in W. sl.; schmeckt bitter. — *Salicylanisididacetsäure*, $C_{16}H_{15}O_5N = C_6H_4(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Methylalkohol. F. gegen 174°. (J. pr. Chem. [2] **60.** 404—6. 14/10. Berlin. Lab. von BURKHARD u. GÖRLITZ.) RASSOW.

Raphael Meldola und **William Arthur Williams**, *Bemerkungen über Polyazoverbindungen. p-Nitrobenzolazophenol* (J. Chem. Soc. London **47.** 658) schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 213—216° (nicht 184°, wie früher angegeben). Daraus entsteht die *Benzoylverbindung* $NO_2\cdot C_6H_4N_2C_6H_4OCOC_6H_5$. Orangefarbige Nadeln. F. 195°. *Acetylverbindung* $NO_2\cdot C_6H_4N_2C_6H_4OCOCH_3$. Orangefarbige Nadeln. F. 147°. Das entsprechende *Amidobenzolazophenol* hat den F. 186° (früher 181° angegeben) und bildet ein wl.; in silberglänzenden Schuppen krystallisierendes Sulfat $(NH_2\cdot C_6H_4N_2C_6H_4OH)_2H_2SO_4 + 3H_2O$. Acetyliert man die Base mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht ein Gemisch von *Monoacetylverbindung*, $C_2H_3ONHC_6H_4N_2C_6H_4OH$. Orangefarbige Nadeln. F. 203°, und *Diacetylverbindung*, $C_2H_3ONHC_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_4OC_2H_3O$. Orangefarbige Schuppen. F. 236—237°. Die Diazoverb. $C_6H_4(N_2C_6H_4\cdot OH)_2$ scheint nicht krystallisierbar zu sein. Sie liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die *Diacetylverbindung* $C_6H_4\cdot(N_2C_6H_4OC_2H_3O)_2$. Kleine, goldgelbe Platten aus Nitrobenzol. F. 246—248°. Das von WALLACH und SCHULZE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15.** 3021) angegebene Amido-

chen aus Bzl. + PAe., die sich an der Luft, sowie in alkoh. Lsg. leicht blau färben, bei 141° unter Zers. schm. und keine basischen Eigenschaften besitzen. — Erhitzt man das *α*-Tolutriazin IV. mit alkoh. NH_3 auf 100°, so scheiden sich aus der grünen Fl. sehr geringe Mengen brauner, bronzeglänzender Nädelchen ab; dasselbe, noch nicht näher untersuchte Prod. wurde ferner beim längeren Erhitzen des Triazins mit A. auf 100°, sowie bei der Darst. des Triazins erhalten, wenn man das HgO in w. alkoh. Lsg. einwirken liefs; die Ausbeuten an dieser Substanz, die von konz. Schwefels. mit dunkelblauer Farbe aufgenommen wird, sonst aber fast unl. ist, waren in allen Fällen minimal.

Thiocarbotoluidoaminoazotoluol, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3)^4$, aus o-Aminoazotoluol u. p-Tolylsenföl; braungelbe, derbe Blätter oder Prismen aus A., die sich von 150° ab dunkel färben u. bei 155° zu einem grünlich schwarzen Öl schm.; zwl. in A., Ä., leichter in Bzl. — *α-Tolutolyliminotolyltriazin* (IX.). Blauschwarze, schwach kupferglänzende Nadeln aus A., F. 147°; zll. in Bzl., $CHCl_3$, weniger in heifsem A., Ä.; SS. färben die blauen Lsgg. weinrot. — Chlorhydrat, $(C_{22}H_{20}N_4)_2 \cdot 3HCl$. Dunkelbordeauxrote Nadeln, F. 103°; ll. in A., W. — Pt-Salz, $(C_{22}H_{20}N_4)_2H_2PtCl_6$. Dunkelrote, matt bronzeglänzende Blättchen; swl. in A., fast unl. in W. — Pikrat, $C_{22}H_{20}N_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Metallisch glänzende, tief violettblaue,

IX. $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} N \cdot C : N \cdot C_6H_4(CH_3)^4 \\ | \\ N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$ X. $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NH \cdot C : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ NH \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$

flache Nadeln, die bei 175° sich zu zers. anfangen u. bei 216° schm.; swl. in A.; kl. in W. — *Tolutolyliminotolyldihydrotriazin* (X.) wurde durch Reduktion von IX. mit H_2S in Bzl.-Lsg. dargestellt; Nädelchen aus Bzl. + PAe., die sich an der Luft bald grünlich färben und bei 166—168° unter Schwärzung schmelzen.

Das *α-Tolutolylketotriazin* (VII.) ist leicht aus o-Aminoazotoluol u. Phosgen in Bzl.-Toluol-Lsg. erhältlich; glänzende, rote Nadeln mit violettem Reflex aus A., F. 168°; zl. in Ä., sd. A.; zll. in Bzl., $CHCl_3$; Lsg. in konz. Schwefels. dunkelrot; die Salze werden von W. zerlegt. — Chlorhydrat, $C_{15}H_{13}N_3O \cdot HCl$. Glänzende, dunkelbordeauxrote Blättchen aus alkoh. Salzs. + Ä., F. 154°; sll. in A. — Giebt, in alkoh.-essigs. Lsg. mit Zinkstaub oder in wenig A. mit Sn + HCl reduziert, das sich sehr leicht wieder oxydierende *o-Tolutolyldihydroketotriazin*, $C_{15}H_{15}N_3O$; bräunliche Blätter oder kleine Tafeln aus A.; Nadeln aus Bzl.; F. 146°; ll. in warmem A., weniger in Ä., Bzl.; nicht mehr basisch. — Die recht beständige Acetylverb. (XI.) dieses Körpers bildet sich bei der Reduktion von in Essigsäureanhydrid gel. *α*-Tolutolylketotriazin mit Zinkstaub; wasserhelle Prismen aus A., F. 190°; zwl. in Bzl., Ä. — Der Triazinring der Verb. VII. wird von alkoh. KOH leicht gesprengt unter B. des *o-Aminoazotoluoläthylurethans*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : N \cdot COOC_2H_5$; orangegelbe Nadeln oder bräunlichgelbe, derbere Krystalle aus A., F. 94°; sll. in Bzl.;

XI. $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NH \text{———} CO \\ | \\ N(COCH_3) \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$ XII. $C_{10}H_6 \begin{matrix} (1) = N \cdot N \cdot C_6H_5 \\ | \\ (2) = N \cdot CO \end{matrix}$

ll. in A., Ä.; nicht mehr basisch; liefs sich auch direkt aus o-Aminoazotoluol und Chlorkohlensäureäthylester in Bzl. bei Ggw. von Pyridin darstellen. — *o-Aminoazotoluolcarbamid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : N \cdot CO \cdot NH_2$, durch Erwärmen des Toluketotriazins mit alkoh. NH_3 erhalten; strohgelbe, mkr. Blättchen; F. 207°; wl., aufser in h. Eg.; Lsg. in alkoh. Salzs. dunkelrot. — Das durch Erhitzen des Ketotriazins VII. mit Anilin auf 130° bereitete *o-Aminoazotoluolcarbanilid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C_6H_3(CH_3) : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, scheidet sich aus A. in verfilzten Nädelchen vom F. 219° ab (vgl. Goldschmidt, Rosell). — *Naphtophenylketotriazin* (XII.) aus Benzolazo-*β*-

naphtylamin und Phosgen; fällt als ziegelrotes Chlorhydrat aus, welches schon auf Thon die S. abgiebt; die freie Base krystallisiert aus Eg. + A. in hellgelben, verfilzten Nadeln, die bei 255° schm. und swl. in A., Ä., Essigester sind, dagegen etwas leichter von Bzl. und reichlich von sd. Eg. oder $CHCl_3$ aufgenommen werden. Die sich in konz. Schwefels. mit roter Farbe lösende Substanz ist demnach identisch mit der von GOLDSCHMIDT u. ROSELL aus Benzolazo-β-naphtylamin u. Phenylcyanat dargestellten. Sd. alkoh. KOH l. das Naphtophenylketotriazin mit rotbrauner Farbe, das hierbei entstehende *Benzolazo-β-naphtylaminäthylurethan*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C_{10}H_6 : N \cdot CO_2C_2H_5$, zerfällt jedoch unter den Bedingungen der Rk. leicht in Benzolazo-β-naphtylamin, CO_2 u. A.; dagegen liefs es sich durch $^1/_2$-stündiges Kochen des Amins mit Chlorkohlensäureester in Bzl. bei Anwesenheit von Pyridin darstellen; lebhaft orangerote, flache Nädelchen aus A., F. 110°; sll. in Bzl.; zll. in A., Ä., auch Lg.; gab bei der Einw. von k. alkoh. KOH Naphtophenylketotriazin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2959—72. 13/11. [30/10.] Chem. Inst. d. Univ. Erlangen.) STELZNER.

S. Ruhemann und **H. E. Stapleton**, *Bildung von Tetrazolin.* Erhitzt man Monoformylhydrazid 6 Stunden auf 210—220°, so entsteht in guter Ausbeute Tetrazolin, $CH\!\!<\!\!{}^{NH \cdot N}_{N \cdot NH}\!\!>\!\!CH$. Das Chlorhydrat $C_2H_4N_4HCl$ ist kürzlich von PELLIZZARI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. I. 327; C. **99**. I. 1240) durch Erhitzen von Diformylhydrazid und Behandeln des entsprechenden Prod. mit Salzs. erhalten worden. F. 151—152°. Die freie Base ist sll. in Chlf., wl. in PAe. Sie krystallisiert aus Chlf.-A. in farblosen Nadeln vom F. 82—83°, welche sehr zerfliefslich sind und mit Kupfersulfat eine blaue Färbung geben. — Pikrat, $C_2H_4N_4, C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe Prismen, wl. in A. (J. Chem. Soc. London **15**. 191—92. 9/11.) POSNER.

Georges Lemoine, *Umwandlung von Styrol in Metastyrol unter dem Einflusse des Lichtes.* Reines Styrol wurde 5—6 Stdn. in Glasgefäfsen mit parallelen Seitenwänden von 1, 4 und 10 mm Wandstärke den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt und durch Destillation der Einwirkungsprodd. im Vakuum die Menge des entstandenen Metastyrols bestimmt. Die Verss. ergaben das Resultat, dafs die hauptsächliche Einw. des Lichtes darin besteht, dafs die exothermische Rk., welche auch in der Dunkelheit bei gleicher Temperatur langsam erfolgt, beschleunigt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 719—22. [6/11.*].) HESSE.

F. J. Pond, O. P. Maxwell u. **G. M. Norman**, *Die Einwirkung von Natriummethylat auf Dibromide von Propenylverbindungen und von ungesättigten Ketonen.* Der Inhalt der Arbeit betrifft das Studium der Einw. von Natriummethylat auf die Dibromide des *Isoapiols* und *Propylisoeugenols*, welche, wie dies schon für gewisse Phenoläther, welche die C_6H_5-Gruppe mit der Propenylgruppe enthalten, bekannt ist, Ketone von der allgemeinen Formel, $R—CO—CH_2—CH_3$ geben, während die isomeren Bromide mit der Allylgruppe eine ähnliche Rk. nicht zeigen. Experimenteller Teil. Das Isoapioldibromid wurde durch Hinzufügen der theoretischen Menge Brom zu Isoapiol hergestellt, welches nach der Methode von EYKMAN und CIAMICIAN und SILBER durch Erhitzen von Apiol mit einer alkal. Kalilösung bereitet worden war. Jenes b. weifse Krystalle, F. 70—72°, und zers. sich beim Erwärmen mit A. Durch Einw. von Na-Methylat und nach geeigneter Behandlung mit verd. HCl entstehen ein dunkelrotes Öl und Krystalle, welche durch Behandlung mit k. Ä. getrennt werden. Die durch Krystallisieren aus A. gereinigten Prismen schm. bei 95° und haben die Formel: $C_6H \cdot (OCH_3)_2\left(\!{}^{O}_{O}\!\!>\!CH_2\right) \cdot (CO \cdot CH_2 \cdot CH_3)$. Das Oxim bildet weifse Nadeln, F. 124°. Die Konstitution ist dadurch wahrscheinlich die angegebene, weil das Oxim beim Erhitzen mit konz. Schwefels. Propions. giebt.

Das *Propyleugenol* wurde nach der Methode von CAHOURS und WASSERMANN (LIEBIG's Ann. **179**. 375) durch Erhitzen einer alkal. Lsg. des K-Salzes des Eugenols mit Propylbromid dargestellt. Es b. ein farbloses Öl, D^{15}. 1,0032, Kp. 270,5°. Das daraus durch Einw. von Kaliumhydroxyd in alkal. Lsg. gewonnene *Isoeugenol* schm. bei 53—54° und sd. bei 280—281°. Das *Propylisoeugenoldibromid* $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot OC_3H_7 \cdot CHBr—CHBr—CH_3$ b. weiſse, bei 53—54° schm., in A. u. Ä. sll. Krystalle. Durch Wechselwirkung mit Na-Methylat und Erhitzen des in W. aufgenommenen Prod. mit HCl entsteht mit quantitativer Ausbeute das entsprechende *Keton*, welches am zweckmäſsigsten durch dest. im Vakuum und Krystallisieren aus Methylalkohol gereinigt wird. Es b. lange gänzende Prismen, F. 63—64°, Kp. 284—287°. Das Oxim krystallisiert aus A. in langen, bei 114° schm. Krystallen. — Im Anschluſs an diese Verbb. haben die Vff. das Verhalten von Diketonen der Formel: R—CH=CH—CO—C_6H_5 gegen Natriummethylat unters. *Benzylidenacetophenondibromid*, C_6H_5—CHBr—CHBr—CO—C_6H_5, F. 156°, giebt ein Prod., welches nach Dest. u. Krystallisieren aus Methylalkohol groſse, bei 80,5° schm. Krystalle b., welche in A. und Ä., KOH und NaOH ll. sind und durch SS. gefällt werden. Es besitzt die Eigenschaften des von BAYER und PERKIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2134) dargestellten *Dibenzoylmethans*. $C_6H_5 \cdot CO—CH_2—CO \cdot C_6H_5$. Das entsprechende *Dibenzoyldibrommethan*, $C_{15}H_{10}Br_2O_2$, krystallisiert aus A. in weiſsen Krystallen, F. 95°. Die Vff. vermuten, daſs sich als Zwischenprod. der ungesättigte Ä. $C_6H_5—C(OCH_3)=CH—CO—C_6H_5$ bildet; es ist jedoch nur gelungen, ein Öl zu gewinnen, welches durch verdünnte Säuren sehr leicht das Diketon giebt. — *Anisylidenacetophenon*, $C_6H_4{<}{}^{OCH_3}_{CH=CH \cdot CO \cdot C_6H_5}$, gelbe, bei 77—78° schm. Nadeln, entsteht aus Anisaldehyd und Acetophenon bei Ggw. von NaOH. Das *Dibromid* bildet weiſse, bei 140—141° schm. Prismen. Aus dem letzteren entsteht durch Einw. von Na-Methylat oder Na-Äthylat *Anisoylbenzoylmethan*, welches nach Dest. und Krystallisieren aus A. weiſse, bei 131—132° schm. Blättchen b., welche in A., Methylalkohol und Ä. wl. sind, dagegen reichlich in Chlf. Die alkoh. Lsg. giebt mit Ferrichlorid eine intensive rötlich-violette Färbung. Durch Einw. von Brom entsteht wahrscheinlich *Anisoylbenzoyldibrommethan*, weiſse, bei 127—128° schm. Prismen. Gegenwärtig unters. die Vff. das Prod. der Rk. zwischen Piperonalacetophenondibromid und Na-Methylat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 955—67. 9/11. [28/7.] Chem. Lab. of the Pennsylvania State College.) BÖTTGER.

L. Marchlewski, *Zur Tautomeriefrage des Isatins.* (Vorläufige Mittlg.) *Isatin* reagiert in Eg. mit o-Phenylendiamin unter B. von *Indophenazin*, *Acetyl-ps-isatin* hingegen reagiert nur mit einer NH_2-Gruppe und bildet einen Körper $C_{16}H_{13}N_3O_2$, der bei der Verseifung in *o-Aminophenimesatin*, $C_{14}H_{11}N_3O$, übergeht (s. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2525; **29**. 197; C. **95**. II. 1081; **96**. I. 599). Ersteres ist ein Derivat des Isatins selbst (Laktim), letzteres des ps-Isatins (Laktam), das nur eine CO-Gruppe enthält. In sd. W. bei Ggw. von wenig Essigs. reagiert *Isatin* tautomer und giebt ein Gemisch von *Indophenazin* und *o-Aminophenimesatin*; letzteres wird durch w. verd. Natronlauge ausgezogen. Krystalle aus A. F. 260—261°. In 50%ig. Essigs. dagegen entsteht fast nur Indophenazin. Das Imesatin geht durch sd. S. von dieser Konzentration aber nicht in das Phenazin über. (Wird fortgesetzt.) (J. pr. Chem. [2] **60**. 407—8. 14/10. [August.] Manchester.) RASSOW.

J. Ziegler, *Über die Wirkung von Chlorkalklösung im Jononverfahren einerseits und im Veilchenölverfahren andererseits.* Nach dem Verf. des DRP. 73089 werden Citral und Aceton mittels alkal. Kondensationsmittel zu Pseudojonon kondensiert. Vf. teilt einige Verss. mit, welche er angestellt, um festzustellen, ob an Stelle der alkal. Kondensationsmittel des DRP. 73089 Chlorkalklsg. angewandt werden kann

Es ergab sich das Resultat, dafs Chlorkalklsg. weder in der Kälte, noch beim Kochen die Kondensation von Citral mit Aceton zu Pseudojonon bewirkt, obwohl die Reaktionsfl. schliefslich schwach alkalisch ist. Bei dem Veilchenölverf. (Patentanmeldung F. 9386 IV/12^b) wird noch A. und Kobaltnitrat zur Reaktionsm. gegeben. Diese Reagenzien müssen daher die Ursache der Kondensationswirkung sein. (Chem.-Ztg. **23**. 756—57. 8/11.) HESSE.

Oswald Schreiner und **Edward Kremers**, *Nitrosoderivate von Caryophyllen und Cadinen und deren Beitrag zur Charakterisierung der Sesquiterpene* (Schlufs von S. 943). Das *Caryophyllennitrosochlorid* wird erhalten, wenn ein Gemisch von 5 ccm Caryophyllen, 5 ccm A., 5 ccm Äthylacetat und 5 ccm Äthylnitrit in einer Kältemischung abgekühlt u. allmählich unter Schütteln mit 5 ccm einer gesättigten, alkol. Lsg. von HCl versetzt wird. Nach einstündigem Stehen in der Kältemischung wird das Gemisch dem Lichte ausgesetzt, die blaue Farbe verschwindet, u. es scheidet sich nach Tagen oder selbst erst nach Wochen in der Kälte das Nitrosochlorid in weifsen Krystallen, F. 158°, aus. — Mit Benzylamin giebt dieses Nitrosochlorid zwei Verbb.: das *α-Caryophyllennitrolbenzylamin*, F. 167°, und das *β-Caryophyllennitrolbenzylamin*, F. 128°. — Anilin giebt mit dem Nitrosochlorid keine Verb., sondern es wirkt auf Caryophyllennitrosochlorid anscheinend in derselben Weise ein, wie auf Pinennitrosochlorid. — Nach den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmungen scheint das Caryophyllennitrosochlorid zu den Bis-Nitrosoverbb. zu gehören.

Caryophyllennitrosat wird durch Vermischen von 5 ccm Caryophyllen, 5 ccm Eg., 5 ccm Äthylnitrit, Abkühlen des Gemisches in der Kältemischung u. Zusetzen von 5 ccm. konz. HNO_3 u. 5 ccm Eg. erhalten, F. 148—149°. — Das Nitrosat giebt mit Benzylamin das *β*-Caryophyllennitrolbenzylamin, F. 128°. — Ein kryst. Chlorhydrat des Caryophyllens wurde bisher nicht dargestellt. Dasselbe kann erhalten werden, wenn ein Gemenge des flüssigen Chlorhydrats mit A. abgekühlt wird, F. 69 bis 70°. Aus dem Chlorhydrat läfst sich ein KW-stoff regenerieren, welcher wahrscheinlich mit Caryophyllen identisch ist.

Cadinenderivate. Das aus dem Cadinendichlorhydrat, F. 117—118°, gewonnene reine *Cadinen* verharzt leicht an der Luft. — *Cadinennitrosat* wird in bekannter Weise dargestellt, ist ein leichtes, weifses Krystallpulver, F. 105—110°, wl. in k. A., leichter l. in h. A. u. Bzl. — *Cadinennitrosochlorid*. Darst.: 1 Tl. Cadinen wird mit 3 Tln. Eg. u. 1 Tl. Äthylnitrit versetzt, in einem Kältegemisch abgekühlt u. allmählich eine gesättigte Lsg. von HCl in Eg. zugefügt; weifses Krystallpulver, F. 93—94°. (Pharm. Archives **2**. 293—300. 13/11.) HESSE.

M. O. Forster, *Campheroxim. III. Teil. Verhalten des Campheroxims gegen Kaliumhypobromit.* Mit der Absicht, bromierte Derivate des Campheroxims darzustellen, untersucht der Vf. das Verhalten des Campheroxims gegen Alkalihypobromit. Läfst man eine konz. eiskalte Lsg. von Alkalihypobromit auf Campheroxim einwirken, so entsteht eine *Verbindung* $C_{10}H_{18}BrNO_2$. Schneeweifse Krystalle aus A., F. 220°. Giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosork. und bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigs. Campheroxim. $[\alpha]_D$ in Bzl. (p = 2) —65,6°. Löst man die vorstehende Verb. in konz. Schwefels., so entsteht eine *Verbindung* $C_{10}H_{14}BrNO$. Durchsichtige Prismen aus A. Sintert bei 210° unter Schwarzfärbung. Ist optisch inaktiv und giebt keine Nitrosork. Durch Behandlung mit h. konz. Salzs. wird sie in ein *Isomeres* umgewandelt. Grofse, durchsichtige, sechsseitige Krystalle aus A., F. 240°. Diese Modifikation ist ebenfalls optisch inaktiv. Liefert ein *Benzoylderivat*. Schuppen aus A., F. 174—176°.

Erhitzt man eine der Verbb. $C_{10}H_{14}BrNO$ mit Sodalsg., so entsteht ein *Nitril*, $C_9H_{13}N$. Öl, Kp_{760}. 198—199°, D^{24}. 0,9038. Wird von eiskalter Permanganatlsg

oxydiert und entfärbt Bromlsg. Als Nebenprodukt bei der Bereitung des Nitrils und beim Erhitzen desselben mit alkoh. Kali entsteht ein *Amid*, $C_9H_{15}NO$. Weifse, glänzende Nadeln aus PAe., F. 90°. Liefert beim Erhitzen mit Salzs. Isolauronolamid und Isolauronols. Da campholytische S. durch Mineralss. in Isolauronolsäure umgewandelt wird, ist es wahrscheinlich, dafs das bisher unbekannte Amid der campholytischen S. vorliegt. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 193—94. 9/11.) POSNER.

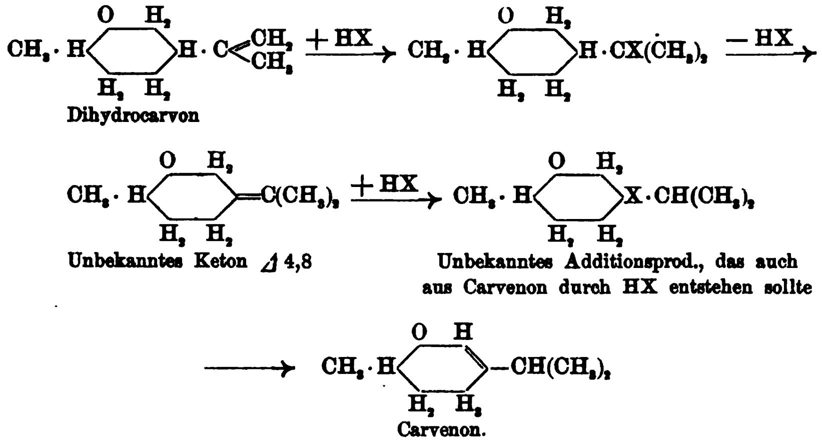
J. E. Marsh, *Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Fenchon.* Vf. zeigt, dafs bei der Einw. von starker Schwefels. auf Fenchon Acetylxylol, $([CH_3]^{1,3}\cdot[CH_3CO]^4)$, in fast theoretischer Menge entsteht. Dies hält Vf. für nicht vereinbar mit der kürzlich von WALLACH, sowie von GARDNER und COCKBURN vorgeschlagenen Fenchonformel. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 196. 9/11.) POSNER.

Arthur Lapworth, *Einwirkung hydrolytischer Agenzien auf α-Dibromcampher und die Konstitution der Bromcamphorensäure.* Zur Vervollständigung der kürzlich beschriebenen Verss. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 161; C. **99**. II. 253) untersucht Vf. das Verhalten des α-Dibromcamphers gegen andere hydrolytische Agenzien, als feuchtes Silberoxyd. Es zeigt sich, dafs die Verb. leicht von Quecksilberoxydulnitrat, in sd. Essigs. gel., angegriffen wird, und dafs in kleinen Mengen Bromcamphorens. entsteht. Von Bleiverbb. wird sie unter diesen Bedingungen nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit W. u. Bleioxyd im Einschlufsrohr auf 120—150° entsteht keine Bromcamphorens., sondern in kleiner Menge Camphers. u. zuweilen sehr wenig Campherchinon. Die Einw. von Oxydationsmitteln auf Dibromcampholid, Bromcamphorens., α-Monobromcampholid und andere Derivate der Camphorensäure wird untersucht. In jedem Falle, wo Oxydation eintritt, entsteht fast reine Homocamphorons. Eine sehr gute Ausbeute an letzterer wird erzielt, wenn α-Monobromcampholid mit verd. Salpeters. und Silbernitrat oxydiert wird. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 202—3. 9/11.) POSNER.

M. O. Forster, *Optischer Einflufs einer ungesättigten Bindung auf gewisse Derivate des Bornylamins.* Vf. stellte Kondensationsprodukte des Bornylamins mit aromatischen Aldehyden dar, um die optische Aktivität solcher Verbb. mit der der korrespondierenden Benzylbornylaminderivate zu vergleichen. Es zeigte sich, dafs der Übergang von Benzylbornylamin und seiner Nitroderivate in die entsprechenden Benzylidenverbb. von einem Heruntergang des Drehungsvermögens der Bzl.- u. A.-Lsgg. begleitet ist. Der Abfall bei den p-Nitroverbb. nähert sich der Differenz im Drehungsvermögen zwischen Benzylbornylamin und Benzylidenbornylamin, ist aber sehr verschieden von der der o-Nitroverbb. Es werden Benzylidenbornylamin, o-Nitrobenzylidenbornylamin, p-Nitrobenzylidenbornylamin, o-Hydroxybenzylidenbornylamin und p-Hydroxybenzylidenbornylamin beschrieben. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 194. 9/11.) POSNER.

Iwan Kondakow u. **Eugen Lutschinin**, *Zur Frage der Isomerisation in der Mentholreihe.* KONDAKOW hat festgestellt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1618; C. **95**. II. 446), dafs die Einwirkungsprodd. von PCl_5, PBr_5, HCl u. HBr auf *Menthol* identisch sind mit den Anlagerungsprodd. von HCl und HBr an Menthen. Nach Verss. von KIRSCHFELDT trifft dasselbe für die Jodprodd. zu. Jodwasserstoffs., bei 0° gesättigt, giebt mit Menthol bei 200° *Paramenthan (Hexahydrocymol)* vom Kp. 167 bis 169°, bei Zimmertemperatur entsteht in ca. 40 Stdn. ein *Menthyljodid*, D^0. 1,3836, $D^{16,5}$. 1,3155, Kp_{18}. 124—126°, welches mit dem aus Terpinhydrat von BOUCHARDAT-LAFONT u. von BERKENHEIM gewonnenen nicht ganz, besser mit dem aus Menthen von OPPENHEIM und BERKENHEIM gewonnenen übereinstimmt. Es geht durch feuchtes Silberoxyd in *tertiäres Menthomenthol* über und ist daher das tertiäre

Jodid, das unter Isomerisierung entsteht. Vff. haben dasselbe beim *Carvomenthol* gefunden. Dieses wurde nach KONDAKOW u. GORBUNOW (J. pr. Chem. [2] **56**. 248; C. **98**. I. 105) dargestellt. Vff. reklamieren gegenüber KLAGES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1519; C. **99**. II. 206) die Priorität der Darst. von *Carvenon* aus *Dihydrocarveol* mit Ameisens. Sie kritisieren die Theorien von SEMMLER u. TIEMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2898; C. **99**. I. 105) zur Erklärung dieser am besten durch HBr in PAe. zu bewirkenden Umlagerung und stellen folgende Formulierung als wahrscheinlicher hin:

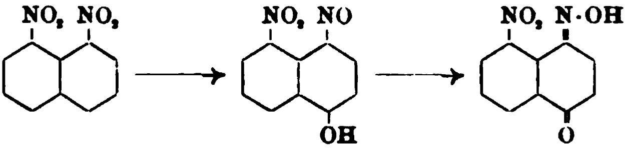


Die Anlagerung von Chlorwasserstoff an *Carvenon* scheint nur schwierig zu erfolgen. Carvenon zeigte D^{20}. 0,9210 und n_D 1,47664. Bei der Reduktion entstand ein *Carvomenthol* vom Kp_{763}. 220—221° (geringe Anteile zeigten Kp. bis 240°); $D^{20,2}$. 0,9070; n_D 1,4672. Die WALLACH'sche Reinigung durch Oxydation zu Tetrahydrocarvon und darauffolgende Reduktion lieferte unter großen Verlusten ein Prod. von nicht wesentlich anderen Eigenschaften. Das Präparat aus Links-Carvon zeigte $[\alpha]_D$ —3° 32', das aus Rechts-Carvon $[\alpha]_D$ —19° $3^1/_2$'. *Tetrahydrocarvon* aus ersterem: D^{19}_4. 0,9020; Kp. 220°; n_D 1,45529; $[\alpha]_D$ —2° $1^1/_2$'; aus letzterem: D^{23}_4. 0,8900; Kp. 220°; n_D 1,46296; $[\alpha]_D$ +1° 22'. Aus inaktivem Carvon entstanden inaktives Carvomenthol und Tetrahydrocarvon.

Derivate des Carvomenthols. r-Carvomentholacetat, $C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. B. Durch Acetanhydrid bei 150°. D^{22}_4. 0,9280; Kp_{761}. 235—238°; Kp_{11}. 105—107°; n_D 1,45071; $[\alpha]_D$ +4° 7'. — *Carvomenthylchlorid*, $C_{10}H_{19}Cl$. B. Durch bei 0° gesättigte Salzs. bei 160°. Farblose, wie Menthylchlorid riechende Fl. D^{21}_4. 0,9450; Kp_{15}. 90—95°; Kp_9. 82—85°; n_D 1,46534. Optisch inaktiv. — *Carvomethylbromid*, $C_{10}H_{19}Br$. B. Durch bei —10° gesättigte Bromwasserstoffs. bei 150°. Farblose Fl. vom Geruch des Menthylbromids. D^{21}_{21}. 1,1870; Kp_{10}. 95—99°; n_D^{21}. 1,49060. — *Carvomenthen*, $C_{10}H_{18}$. Darst. aus Carvomenthylchlorid und -bromid durch alkoh. Kali in 5—6 Stunden bei 170—180° (besser als mit Anilin oder Chinolin, die das Chlorid gar nicht angreifen). Die aus l-Carvomenthol gewonnene, leicht bewegliche, farblose Fl. zeigte: $D^{16,5}_4$. 0,8230; Kp_{760}. 172—174,5° (der geringe bis 178° übergehende Rest hatte sonst dieselben Eigenschaften); n_D 1,45979; $[\alpha]_D$ —2° 4'. Verändert sich an der Luft, reagiert leicht mit $KMnO_4$ und Brom. Hieraus wurden durch bei niederer Temperatur gesättigten Halogenwasserstoffs. bei 160—170° gewonnen: *Chlorwasserstoffcarvomenthen*, $C_{10}H_{19}Cl$. D^{19}_4. 0,9390; Kp_{18}. 90—98°; Kp_{16}. 89—95°; n_D^{19}. 1,464941; $[\alpha]_D$ —1° 22'. Es ist also bis auf das Drehungsvermögen mit Carvomenthylchlorid iden-

tisch. — *Bromwasserstoffcarvomenthen*, $C_{10}H_{19}Br$. $D^{20,5}{}_{4}$. 1,1620; Kp_{10}. 92—98°; $n_D^{20,5}$. 1,48822. Es ist in der Hauptsache mit Carvomenthylbromid identisch, enthält aber wohl eine kleine Beimengung von sekundärem Bromid, da dem nicht ganz konstant siedenden Carvomenthen Δ_1 etwas KW-stoff Δ_2 beigemengt sein wird. Die Zerlegung des HBr-Carvomenthens mit Chinolin lieferte wieder *Carvomenthen* vom unscharfen Kp. 172—175°. Die Chloride und Bromide geben mit Ag_2O neben tert. *Carvomenthol* eine geringe Menge einer *Verbindung* $C_{10}H_{22}O_2$. Feine Nadeln; F. 101—102°. In W., Ä., Bzl. swl., in A. u. Eg. ll. — Durch diese Unterss. ist die B. tertiärer Halogenverbb. aus sekundären AA. nachgewiesen; sie soll fortgesetzt werden an anderen AA. besonders an Fenchylalkohol. (J. pr. Ch. [2] **60**. 257—79. 14.10. [27/6.] Dorpat.) Rassow.

C. Graebe, *Über Umlagerung von 1,8- und von 1,5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosonaphtole.* Wie P. Friedländer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1535; C. **95**. II. 404) gefunden hat, geht die 1-Nitronaphtalin-3,8-disulfosäure beim Kochen mit Natronlauge in 1-Nitroso-4-naphtol-3,8-disulfos. über; einer analogen Umlagerung verdanken die in Alkali mit gelber Farbe l. Körper ihre Entstehung, welche aus *1,8-* und *1,5-Dinitronaphtalin* durch Einw. rauchender Schwefels. bei 40—50° hervorgehen. (Bad. Anilin- und Sodafabrik, DRP. 90414. 91391; C. **97**. I. 728. 1079.) — Daſs aus dem 1,8-Dinitronaphtalin sich *1-Nitroso-8-nitro-4-naphtol*, bezw. das tautomere Chinonoxim:



gebildet hat, geht aus folgendem hervor: Die Oxydation des Prod. mit $KMnO_4$ ergiebt *3-Nitrophtalsäure*, $(NO_2)^3C_6H_3(COOH)_2{}^{1,2}$; w. verd. Salpeters. erzeugt ein Trinitronaphtol, welches sich als mit der *Naphtopikrinsäure* identisch erwies. Hiernach kommt letzterer S. die Konstitution, $(NO_2)_3{}^{1,3,8}C_{10}H_4(OH)^4$, zu, während für sie nach der Unters. von Kehrmann u. Wanda Haberkant (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2420; C. **98**. II. 1059), noch die Konstitution $(NO_2)_3{}^{1,3,5}C_{10}H_4(OH)^4$, möglich erschien. Bei der Einw. von $NH_4\cdot SH$ auf das Nitronitrosonaphtol bildet sich ein Diaminonaphtol, während beim Kochen mit Sn + HCl *8-Amino-1,4-Dioxynaphtalin*, $(NH_2)^8C_{10}H_5(OH)_2{}^{1,4}$, entsteht. — Chlorhydrat, $C_{10}H_9NO_2\cdot HCl$. Glänzende Nadeln; die Lsgg. dieses Salzes färben sich an der Luft rasch tiefrot und geben mit $FeCl_3$ einen rot-schwarzen Nd. — Triacetylverb., $(CH_3CO\cdot HN)^8C_{10}H_5(O\cdot COCH_3)_2{}^{1,4}$. Nadeln aus A.; F. 165°. — Mit KOH verseift und mit $K_2Cr_2O_7$ in verd. Schwefels. oxydiert, geht diese Verb. in *8-Acetamino-1,4-naphtochinon*, $(CH_3CO\cdot HN)^8C_{10}H_5(:O)_2{}^{1,4}$, über; dunkelgelbe Blättchen aus A., F. 162°; giebt mit o-Phenylendiamin kein Kondensationsprod. — Das Umlagerungsprod. aus dem 1,5-Dinitronaphtalin ist, dem obigen entsprechend, als *1-Nitroso-5-nitro-4-naphtol*, (bezw. als das tautomere Chinonoxim) anzusehen; durch Erwärmen mit verd. Salpeters. liefert es das bei 174—175° schm. *1,3,5-Trinitro-4-naphtol*, durch Reduktion mit Sn + HCl *1,5-Diamino-4-naphtol*, $(NH_2)_2{}^{1,5}C_{10}H_5(OH)^4$. — Die obigen Formeln sind unter der Voraussetzung gegeben, daſs bei der Umlagerung der NO_2-Gruppe das O-Atom wandert; sollte, wider alles Erwarten, jedoch der NO-Komplex seinen Platz verändert haben, so wären die Formeln für die Umlagerungsprodd. des 1,8- u. 1,5-Dinitronaphtalins zu vertauschen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2876—80. 13/11. [18/10.] Chem. Inst. Genf.) Stelzner.

William Jackson Pope und **Stanley John Peachey**, *Die Anwendung stark*

aktiver Säuren zur Spaltung äufserlich kompensierter basischer Substanzen. Spaltung des Tetrahydrochinaldins. In Fortsetzung der kürzlich veröffentlichten Arbeit (Proceedings Chem. Soc. **15.** 124; C. **99.** II. 120) finden die Vff., dafs d-Tetrahydrochinaldin nicht in gröfserer Menge und rein aus dem d-Camphersulfonat oder Chlorhydrat der rohen d-Base (aus inaktiver Base) erhalten werden kann. Das Benzoylderivat der d-Base kann leicht aus der rohen d-Base isoliert werden und liefert bei der Hydrolysierung mit Salzs. reine d-Base. Folgende Molekularrotationen wurden in verd. wss. Lsg. bestimmt. Die Werte der ersten beiden Salze können direkt aus denen des dritten und vierten berechnet werden:

Dextrotetrahydrochinaldindextrocamphersulfonat . .	$[\alpha]_D$	= +173,3
Lävotetrahydrochinaldindextrocamphersulfonat . . .	„	= − 69,5
Lävotetrahydrochinaldinhydrochlorid	„	= −121,7
Ammoniumdextrocamphersulfonat	„	= + 51,7.

(Proceedings Chem. Soc. **15.** 199. 9/11.) Posner.

William Jackson Pope, *Die Anwendung stark optisch aktiver Säuren zur Spaltung schwach basischer Substanzen. Spaltung des Campheroxims.* Die einzigen basischen Substanzen, die bisher durch Krystallisation mit einer optisch aktiven S. in optisch aktive Substanzen gespalten worden sind, waren starke Basen, weil schwache Basen keine beständigen Salze mit Weins. geben. Durch Anwendung einer stark optisch aktiven S. können jedoch auch schwach basische Substanzen, wie Oxime, gespalten werden. So gelingt es, durch fraktionierte Krystallisation eines Gemisches von racemischem Campheroxim mit Reychler's d-Camphersulfos. aus Lsg. in Aceton oder Ä., die isomeren Salze *d-Campheroxim-d-camphersulfonat* und *l-Campheroxim-d-camphersulfonat*, $C_{10}H_{16}NOH \cdot C_{10}H_{15}OSO_2H \cdot H_2O$, zu isolieren. Ersteres hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +4{,}3^0$, letzteres $[\alpha]_D = +41{,}7^0$. Beide Salze werden durch W. zers. u. liefern die entsprechenden optisch aktiven Campheroxime. (Proceedings Chem. Soc. **15.** 199—200. 9/11.) Posner.

William Jackson Pope u. Alfred William Harvey, *Homogenität von d-l-α-Phenäthylamin-d-camphersulfonat.* α-Phenäthylamin verbindet sich mit Reychler's d-Camphersulfons. u. liefert *d-l-α-Phenäthylamin-d-camphersulfonat*, $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2 \cdot C_{10}H_{15}OSO_2H$, welches aus Aceton in kleinen, farblosen Prismen vom F. 141 bis 143° krystallisiert. Das Salz hat die Molekularrotation $[M]_D = +51{,}5^0$ in verd. wss. Lsg., und da Ammonium-d-camphersulfonat eine solche $[M]_D = +51{,}7^0$ besitzt, gehört das neue Salz zur Klasse der partiell-racemischen Verbb., die von Ladenburg entdeckt wurden. Äufserlich kompensiertes *α-Phenäthylaminchloroplatinat*, $(CH_3 \cdot CH[C_6H_5]NH_2)_2PtCl_6$, krystallisiert in goldgelben Schuppen vom F. 213—214°. (Proceedings Chem. Soc. **15.** 200. 9/11.) Posner.

William Jackson Pope und Edmund Milton Rich, *Die Anwendung stark optisch aktiver Säuren zur Spaltung äufserlich kompensierter basischer Substanzen. Spaltung des Tetrahydro-p-toluchinaldins.* Anschliefsend an eine frühere Arbeit (Proceedings Chem. Soc. **15.** 171; C. **99.** II. 255) haben die Vff. d-Tetrahydro-p-toluchinaldin als Chlorhydrat aus den Mutterlaugen von der Abscheidung der l-Isomeren als d-Bromcamphersulfonat isoliert. Das Chlorhydrat der neuen Base krystallisiert in sphenoïdisch hemiëdrischen, orthorhombischen Krystallen, welche ein Molekül W. enthalten. Die optisch aktiven Basen selbst krystallisieren aus PAe. in hemimorphen, monosymmetrischen Prismen. (Proceedings Chem. Soc. **15.** 200. 9/11.) Posner.

Frederic Stanley Kipping u. William Jackson Pope, *Die Charakterisierung racemischer Flüssigkeiten.* Es ist gezeigt worden, dafs die nach Ladenburg's letzter

Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. 32. 1822; C. 99. II. 245) erhaltenen Resultate zur Unterscheidung zwischen racemischen und nichtracemischen Fll. keinen Wert haben. Es werden Versuchsreihen angestellt, um das Gleichgewicht zwischen Mischungen von d- und l-Pinen in verschiedenen Verhältnissen und ihren Lsgg. in Äthyl- und Methylalkohol zu bestimmen. Es wird gezeigt, daſs die Verteilung des Überschusses eines Antipoden im Öl und in der alkoh. Lsg. nahezu unabhängig von der Konzentration dieses Überschusses ist. Dies Verhalten wird durch NERNST's Verteilungsgesetz erklärt und würde sowohl bei racemischen, als auch bei nichtracemischen Verbb. zu erwarten sein. Verss. mit d- u. l-Camphersulfonchloriden werden ferner beschrieben, welche die trügerische Natur der Schluſsfolgerungen zeigen, die bei Anwendung der LADENBURG'schen Methode gemacht werden. (Proceedings Chem. Soc. 15. 200—1. 9/11.) POSNER.

William Jackson Pope u. Stanley John Peachey, *Eine Methode zur Unterscheidung zwischen nicht racemischen und racemischen Flüssigkeiten.* Die DD. des l- und des äuſserlich kompensierten Tetrahydrochinaldins sind unter ähnlichen Bedingungen die gleichen, nämlich D^t_4. = 1,019 30 + 0,000 79 (20—t), zwischen 14 und 21°. Ihre Molekularrefraktionen sind ebenfalls die gleichen, nämlich 47,50 für die aktive und 47,57 für die inaktive Base. Aus diesen Zahlen geht nicht hervor, daſs die inaktive flüssige Base racemisch ist. Die Veränderungen der spezifischen Drehung der Nichtelektrolyten, gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln, u. des Associationsfaktors der gelösten Substanz werden verfolgt, und es wird gezeigt, daſs das hochassociierte l-Tetrahydrochinaldin spezifische Drehungen von $[\alpha]_D$ = —46° bis —118° in verschiedenen Lösungsmitteln hat. Löst man die Base in Lösungsmitteln, welche nahezu deren eigenen Associationsfaktor haben, wie Tetrahydrochinolin, so bleibt die spezifische Rotation der aktiven Base fast dieselbe, wie in lösungsmittelfreiem Zustand, weil der Associationsfaktor fast unverändert bleibt. l-Tetrahydrochinaldin hat, wenn es in der äuſserlich kompensierten Base als Lösungsmittel gel. ist, praktisch dieselbe spezifische Drehung, wie in reinem Zustande, nämlich $[\alpha]_D$ = —58,12°. Es folgt daraus, daſs äuſserlich kompensiertes Tetrahydrochinaldin dasselbe Molekulargewicht in flüssigem Zustande hat, wie die aktiven Komponenten, u. daher keine Racemverb. sein kann. Es wird gezeigt, daſs die spezifische Drehung des l-Pinens, einer nicht associierten Fl., verhältnismäſsig wenig mit dem Lösungsmittel wechselt, und daſs es dieselbe spezifische Drehung hat, wenn es in äuſserlich kompensiertem KW-stoff gel. ist, wie in reinem flüssigen Zustande. Inaktives Pinen ist daher nicht racemisch. Die Vff. schlieſsen, daſs die obige Methode die erste zur Unterscheidung zwischen racemischen und nicht racemischen Fll. ist, welche positive Resultate liefert. (Proceedings Chem. Soc. 15. 201. 9/11.) POSNER.

Hugh Ryan, *Über Glucoside.* Durch Einw. von Acetochloroglucose auf Lsgg. von Phenolen in alkoh. Kalilauge entstehen krystallinische Glucoside der β-Reihe. *β-β-Naphtolglucosid*, $C_6H_{11}O_5OC_{10}H_7$. Aus Acetochloroglucose u. β-Naphtol. Lange Nadeln, F. 184—186°, ll. in A. und h. W., wl. in Aceton, fast unl. in Benzol, Lg., k. W. und Ä., wird durch verd. SS. leicht hydrolysiert, ist aber beständig gegen verd. Alkali, in dem es unl. ist. Von unangenehmem Geschmack. *β-p-Kresolglucosid*, F. 175—177°, und β-o-Kresolglucosid, $C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_4CH_3$, F. 163—165°, gleichen einander. Nadeln aus W., wl. in Ä., Bzl., Lg., ll. in A. und W. Reduzieren nicht FEHLING'sche Lsg., werden leicht gespalten und schmecken bitter. *β-Carvakrolglucosid*, F. 135°, Nadeln aus W., zwl. in Ä. und k. W., ll. in A. und Aceton, unl. in Bzl., Lg. und Chlf. Reduziert nicht FEHLING'sche Lsg., löst sich langsam in verd. Alkali und wird durch verd. SS. oder Emulsin gespalten. Sein Zus. ist:

$$C_6H_{11}O_5 \cdot OC_6H_2 \cdot C_3H_7 \cdot CH_3 \cdot {}^1/_2 H_2O \text{ oder } C_6H_{11}O_5 \cdot C_6H_2 \begin{cases} C_3H_7 \\ OH \\ CH_3 \end{cases} + {}^1/_2 H_2O.$$

α-Pentacetylglucose, F. 110°. Durch Einwirkung von 20 Mol. Acetylchlorid auf trockene Glucose. *Acetochlorogalaktose.* Farblose, halbfeste M. Aus Acetylchlorid und Galaktose. Liefert mit *β*-Naphtol ein Galaktosid. (Proceedings Chem. Soc. **15.** 196. 9/11.) Posner.

S. E. Boorsma, *Curangin, das Glucosid von Curanga amara Juss.* (Forts. von Seite 991.) Durch Kochen mit 2%iger alkohol. HCl wird Curangin gespalten in Curangaegenin und Zucker, der grofsenteils aus Rhamnose zu bestehen scheint. Das rohe *Curangaegenin* besteht aus zwei Körpern; der gröfste Teil (A) ist in Ä. l., ein kleiner Teil (B) ist in Ä. unl. Beide bilden feine, federförmige Kryställchen, F. 132°. Es scheint übrigens, dafs A bei längerem Kochen der alkoh. Lsg. zum Teil in B übergeht. Beide Körper sind ll. in A., Essigäther, Methyl- u. Amylalkohol, Aceton, Eg., schwer in Bzl. und CS_2, swl. in PAe. und CCl_4. Von Curangin unterscheiden sich beide durch die Unlöslichkeit in Natronlauge u. Ammoniak. Mit Naphtol- oder Thymolschwefels. nehmen sie eine braune Farbe an. Erdmann's Reagens: dunkelgelb. Fröhde's Reagens schmutzig grüne Farbe, dann ein sich nach der Mitte zu fortsetzender, schön grüner Ring. Mit Schwefelvanadins. geben beide dieselbe Rk. wie Curangin. Mit HCl gekocht, giebt B eine Purpurfarbe, A erst nach eintägigem Stehen, u. nach einiger Zeit eine schön grüne Fluoreszenz. (Forts. folgt.) (Nederl. Tijdschr. Pharm. **11.** 327—36. Nov.) Muhlert.

A. Piccinini, *Über ein Alkaloid, enthalten in der Granatwurzelrinde.* (Gaz. chim. ital. **29.** II. 311—18. — C. **99.** II. 879.) Roth.

W. Roser, *Bemerkung über Narkotin.* In ihrer Abhandlung über Narkotin und Narceïn (Amer. Chem. J. **22.** 61), schreiben Frankforter und Keller dem Vf. die Angabe zu, dafs bei der Einw. von AgCl auf Narkotinmethyljodid *Dimethyltoluolazammoniumsilberjodid*, $C_7H_6(CH_3)_2N_2J \cdot 2AgJ$, entsteht. Da dieses Mifsverständnis in die Referate des Chem. Centralblattes (**99.** II. 390) und des Journ. of chem. Soc. (1899, Abstr. of organ. Chem. 781) übergegangen ist, so sieht sich der Vf. veranlafst, darauf hinzuweisen, dafs diese „mehr als unwahrscheinliche" Rk. weder in seiner Abhandlung in Liebig's Ann. **247.** 168 (C. **88.** 1272), noch sonst wo angegeben worden ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32.** 2974. 13/11. [2/11.] Höchst. a. M.) Stelzner.

M. Klimmer, *Über Lilienfeld's Peptonsynthese.* Lilienfeld hat angegeben, dafs er *Pepton* erhalten habe aus *Phenol* und *Amidoessigsäure* (Asparagin, o-Amidobenzoës.) und $POCl_3$ (PCl_5, $PSCl_3$, P_2O_5) (Österr. Chemiker-Ztg. [N. F.] **2.** 66. 69). Vf. hat diese Verss. nachgearbeitet und spricht dem Lilienfeld'schen Produkt die Peptonnatur ab, weil 1. es sehr unwahrscheinlich ist, dafs aus Phenol und Glykokoll Pepton entsteht, da jene beiden Verbb. auch nicht annähernd quantitativ aus natürlichem Pepton gewonnen werden, 2. das gereinigte Kondensationsprod. die Biuretprobe nicht zeigt, 3. es sich durch verd. Schwefels. oder Salzs. leicht wieder in seine Komponenten spalten läfst. Das Chlorhydrat des Lilienfeld'schen Kondensationsprod. hat Vf. aus A. durch Überschichten mit Ä. in Form langer, dünner, seidenglänzender, weifser Nadeln gewonnen. Peptonum purissimum (Grübler) u. Glutinpepton gaben bei der Spaltung schwarze, aromatisch riechende Prodd., aber weder Phenol, noch Glykokoll. Anm. Die Blaufärbung des Phenols durch $FeCl_3$ bleibt aus, wenn die Lsg. freie Mineralss. oder Neutralsalze enthält. (J. pr. Chem. [2] **60.** 280—85. 14/10. Dresden. Techn. Hochschule.) Rassow.

Physiologische Chemie.

Eugène Charabot, *Untersuchungen über die fortschreitende Entwickelung des Bergamottöls*. Um festzustellen, wie die einzelnen Bestandteile eines ätherischen Öls auseinander entstehen, hat Vf. die fortschreitende Entw. des Bergamottöls durch Unters. der Zus. des Öles aus grünen und aus reifen Früchten desselben Baumes studiert. Das *Bergamottöl aus grünen Früchten* hatte D^{14}. 0,882, ein optisches Drehungsvermögen +14° 38′ enthielt 0,289% freie SS. (berechnet auf Essigs.), einen Estergehalt von 33,8% (Linalylacetat), einen Linaloolgehalt von 13,9%, einen Bergaptengehalt von 5,9%. — Das *Bergamottöl aus reifen Früchten* zeigte dagegen D^{14}. 0,883, optische Drehung: +20° 30′, Säuregehalt: 0,283%, Estergehalt: 37,3%, Linaloolgehalt: 5,9%, Bergaptengehalt: 5,5%. Der Gehalt an Terpenen ist bei dem Öle aus reifen Früchten gröfser, als bei dem Öle aus grünen Früchten. Der Linaloolgehalt ist nicht genau bestimmbar, obige Angaben sind die korrigierten Resultate von zwei unter gleichen Bedingungen unternommenen Bestimmungen. Die Terpene aus beiden Ölen hatten dasselbe Drehungsvermögen: +47° 20′, bezw. 47° 12′. — Es ergiebt sich aus diesen vergleichenden Unterss., dafs beim Reifwerden der Früchte der Gehalt des Bergamottöls an SS. sich ein wenig vermindert, der Gehalt an Estern sich um ca. 3,5% vermehrt, der Linaloolgehalt kleiner und der Gehalt an Terpenen gröfser wird, wobei aber der relative Prozentgehalt der Terpene an Limonen und Dipenten konstant bleibt. Man mufs aus der Thatsache, dafs der Linaloolgehalt sich vermindert, während der Linalylacetatgehalt vermehrt wird, die Folgerung ziehen, dafs bei der Entw. der Früchte zuerst das Linalool und dann beim Reiferwerden der Essigester desselben gebildet wird, wobei die Esterifizierung von einer partiellen Dehydratation des Linalools begleitet ist, wie aus dem Gröfserwerden des Terpengehaltes sich ergiebt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 728—31. [6/11.*].) Hesse.

G. Bode, *Erwiderung auf die Abhandlung des Herrn Marchlewski: „Zur Kenntnis des Chlorophylls"* (s. J. pr. Chem. [2] **59**. 22; C. **99**. II. 529). Vf. stellt nochmals die Gründe für seine Auffassung des *Chlorophylls* als hypothetische Substanz, des *Chlorophyllans* als erstem gut charakterisierten Derivates und für die Spaltung des Lecithin-Chlorophyllkomplexes zu *Alkali*- und *Säurechlorophyll*, ferner gegen die Existenz des *Phylloxanthins* zusammen. Der experimentelle Nachweis wird im Bot. Centr.-Bl. veröffentlicht werden. (J. pr. Chem. [2] **60**. 385—96. 14/10. [Juli.] Innsbruck. Bot. Inst.) Rassow.

Albert F. Woods, *Die Zersetzung des Chlorophylls durch oxydierende Enzyme*. Das Chlorphyll wird schnell durch oxydierende Enzyme zersetzt, welche Vf. in zwei Gruppen teilt: die Oxydasen und die Peroxydasen. Diese sind in geringen Mengen regelmäfsig in jeder höheren Pflanze vorhanden. Unter gewissen Bedingungen, welche noch nicht genau festgestellt sind, werden diese beiden Enzyme stärker aktiv oder werden in so abnorm grofser Menge hervorgebracht, dafs sie Veränderungen und verschiedene Krankheiten der Pflanze hervorrufen. Die aktiven Ursachen bei der Erzeugung der sogen. „Mosaikkrankheit" des Tabaks gehören eher zu den Enzymen, als zu dem „vivum fluidum", Beijerink's.

Die Oxydase und Peroxydase können im Boden für einige Monate verbleiben. Die letztere diffundiert langsam aus den Pflanzenfragmenten in das Agarsubstrat u. hält sich getrocknet längere Zeit, ohne an Wirkung zu verlieren. Oft giebt die [Ox]ydase bei Ggw. von Hühnereiweifs nicht die blaue Rk. mit Guajakauszug. Die [Oxy]dasen werden innerhalb 5 Min. bei 65—70° zerstört, die Peroxydasen in der [gleic]hen Zeit bei 80—85°. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **5**. 745—54. 15/11.) Proskauer.

Erich Tschermak, *Über die Verbreitung des Lithiums im Pflanzenreiche.* Vf. untersuchte eine grofse Anzahl von Pflanzen aus der Umgebung von Halle a/S. und Genf, sowie in grofser Zahl Pflanzen, welche nur in Österreich vorkommen, auf ihren Lithiumgehalt. Er stellte fest, dafs das Lithium im Pflanzenreich viel mehr Verbreitung hat, als man für gewöhnlich annimmt. Gleich FOCKE fand Vf. Li nur in den Blättern und zarteren Stengelteilen, in den Blüten und Früchten. Vf. giebt in seiner Arbeit eine Übersicht der regelmäfsig Lithium führenden Pflanzen. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **2**. 560—72. Wien.) HAEFCKE.

Jan Lutoslawski, *Beitrag zur Lehre von der Stickstoffernährung der Leguminosen.* Um das Stickstoffbindungsvermögen der Leguminosen in den verschiedenen Entwickelungsstadien derselben zu studieren, zog Vf. Erbsen und Wicken in einem sandigen Lehm, der einem Versuchsfelde entstammte, welches im Jahre vorher Erbsen getragen hatte. Die Töpfe, je 6,6 kg Boden fassend, wurden mit Kainit und Superphosphat gedüngt, zum Teil daneben mit Chilesalpeter (1,277 g pro Gefäfs). Die Pflanzen wurden geerntet in folgenden Stadien: 1. zwischen Abschlufs des Keimungsprozesses u. Anlage der Blütenstände (etwa zwischen dem achten u. zehnten Blatt); 2. bei Beginn der Blüte; 3. zur Zeit der vollen Blüte; 4. nach dem Abblühen; 5. während der Reife. Es zeigte sich bei den Unterss., dafs die stickstoffbindende Thätigkeit bei den nicht künstlich mit N gedüngten Pflanzen bereits bald nach dem Abschlufs des Keimungsprozesses, bei den mit N gedüngten etwas später, etwa zur Zeit der Anlage der Blütenstände begann. Dieselbe nahm mit der fortschreitenden Entw. der Pflanzen zu und erreichte ihren Höhepunkt zur Zeit der beginnenden Fruchtbildung, um alsdann wieder abzunehmen. Man sollte demnach die Erbsen womöglich erst bei beginnender Fruchtbildung unterpflügen, bezw. für Futterzwecke ernten. Ist es indessen aus irgend welchen Gründen nicht möglich, dieses Entwickelungsstadium abzuwarten, so dürfte sich in den meisten Fällen auch in früheren Entwickelungsepochen eine Nutzung doch als vorteilhaft erweisen, und zwar bei einem an N ärmeren Boden bereits bald nach B. der ersten Blätter, bei reichem Boden von der Zeit an, zu welcher die Anlage der Blütenstände beginnt. (Berichte aus dem physiol. Lab. u. der Vers.-Anst. des landwirtsch. Inst. d. Univ. Halle **1898**; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **28**. 688—89. Okt. [Ref. RICHTER.].) HAEFCKE.

C. A. Browne, jun., *Die Chemie der Ranzidität in Butterfetten.* Die Veränderungen, welche Butterfette unter der Mitwirkung von Licht u. Wärme bei Zutritt von Luft erleiden betrachtet der Vf. als Folgen der Oxydation. Mit dem Fortschreiten der Ranzidität gehen eine ausgesprochene Zunahme in den Säuren-, Verseifungs- und REICHERT'schen Zahlen, eine geringe Zunahme in den Esterzahlen und eine sehr bemerkliche Abnahme in den Jodzahlen einher. Aus den Analysenzahlen geht hervor, dafs eine Abnahme des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes und eine entsprechende Zunahme des Sauerstoffgehaltes eintreten. Das Molekulargewicht ändert sich nicht während des Oxydationsvorganges. Aus der Veränderlichkeit des Verhältnisses der in Wasser löslichen Säuren zu der Gesamtsäure folgert der Verfasser, dafs die ersten Produkte der Zers. der Oleïnsäure nicht Körper von saurer Natur, sondern solche von Aldehydcharakter sind. Die letzteren gehen durch langsame weitere Aufnahme von Sauerstoff in ll. SS. über. Die Anwesenheit von Aldehyden wird durch Proben mit SCHIFF'schem Reagens bestätigt. — Einen weitgehenden Zerfall in S. u. Glycerin sieht der Vf. nicht als eine Folge der Einw. von Luftsauerstoff an, wenigstens hat die Bestimmung des freien Glycerins nach der Methode von BENEDIKT und ZSIGMONDY nur geringe Mengen Oxals. ergeben. Den stechenden Geruch führte der Vf. auf B. von etwas Acroleïn zurück. —

Die Veränderung der physikalischen Eigenschaften besteht in einer Zunahme der

D., Abnahme der kritischen Lösungstemperatur, Vergrößerung des Refraktionsindex, dagegen Abnahme des spezifischen Refraktionsvermögens, und Abnahme der Verbrennungswärme. Eine spezifische Beeinflussung der Schmelztemperatur ist nicht zu erkennen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 975—94. 9/11. [2/8.]. Chemical Laboratory of the Pennsylvania State College Agricultural Experiment Station). Böttger.

Konrad Mann, *Über das Verhalten des Elastins im Stoffwechsel des Menschen.* Stoffwechselverss. am Menschen ergaben, daſs $^2/_3$ des zugeführten Eiweiſses durch Elastin mindestens vorübergehend ersetzt werden können. Das Elastin gewinnt dadurch dieselbe Bedeutung in der Ernährung, wie die Leimstoffe. Ob dasselbe auf die Dauer Eiweiſs vertreten kann, kann Vf. aus den Versuchen nicht erschlieſsen. Wäre dies der Fall, so würde das Elastin das Glutin in dieser Wirkung noch übertreffen. (Arch. Hyg. **36**. 166—77. Hyg. Inst. Würzburg.) Proskauer.

Gärungschemie und Bakteriologie.

O. Laxa, *Bakteriologische Studien über die Reifung von zwei Arten Backsteinkäse.* Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Kenntnis der Veränderungen zweier Arten Backsteinkäse liefern, die auf die Art des Limburger Käses hergestellt sind. Es sind die in Böhmen beliebten Harrach- und Konopištár-Käse. Die Resultate waren folgende: 1. Die unters. Backsteinkäse zeigten verschiedene Mikroben, von denen das Oidium, die Milchsäurebakterien, Saccharomyceten und ein als Bac. 4 bezeichnetes konstant vorkamen. — 2. In den unters. Käsen gehen symbiotische u. metabiotische Vorgänge vor sich, die besonders auf das Aroma des Käses Einfluſs haben. — 3. Das Oidium verzehrt einen Teil der freien S. und bereitet derart den Boden für andere Mikroben vor. — 4. Dasselbe trägt zur B. des intensiven Aromas der schleimigen Schicht der unters. Käse bei. — 5. Die Fähigkeit, Caseïn zu peptonisieren, wurde nicht nur bei einzelnen Arten konstatiert, sondern kann auch durch Symbiose von Mikroben bewirkt werden, die für sich selbst Caseïn schwer verflüssigen. — 6. Das Aroma der speckigen Schicht der unters. Käsearten ist ein Prod. der symbiotischen Wirkung verschiedener Mikroben. Die Beschreibung der weiteren isolierten Arten und ihre Beteiligung an der Reifung des Käses behält sich Vf. für eine zweite Abhandlung über Limburger Käse vor. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **5**. 755—62. 15/11. [1/8.] Lab. k. k. allg. Unters.-Anst. f. Lebensm. Böhm. Univ. Prag.) Proskauer.

Stanislaus Epstein, *Untersuchungen über die Borscht oder Barszcz genannte Gärung der roten Rüben.* Im Einklang mit den älteren Unterss. von Hüppe ergaben die Verss., daſs die bei dem Borscht in Betracht kommende Milchsäuregärung nicht von einer einzigen Art von Mikroorganismen verursacht wird, sondern daſs verschiedenartige Bakterien imstande sind, die Gärung des Saftes der roten Rüben einzuleiten. Die dabei gebildete Menge an Gesamts. ist nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Art der Organismen abhängig. Interessant ist in dieser Beziehung besonders, daſs eins der drei Milchsäurebakterien, welches Vf. aus dem Borscht isoliert hat und mit *x* bezeichnet, im Gegensatz zu den beiden anderen Mikroorganismen aus der gleichen Substanz den Milchzucker nicht zu spalten vermochte u. infolgedessen auch Milch nicht zur Gerinnung brachte. Man kann also im vorliegendem Falle nicht erst von einer spezifischen Milchsäuregärung in dem früher üblichen Sinne sprechen. (Arch. Hyg. **36**. 145—57. Hyg. Inst. Prag.) Proskauer.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Johann Schneider, *Zur Desinfektionswirkung des Glykoformals unter Anwendung des Lingner'schen Apparates.* Das zerstäubte Glykoformal (der Firma LINGNER) (J. pr. Chem. [2] **57**. 173. 512; C. **98**. I. 1032. II. 728) bewirkt nach entsprechend langer Einw. eine sichere Oberflächendesinfektion der Zimmer. Doch ist hierzu eine mehr als dreistündige Einw. nötig. Der Glycerinzusatz zur wss. Formaldehydlsg. ist ganz unnötig und belästigend, indem sich das Glycerin in Tröpfchenform auf allen Gegenständen niederschlägt und deren Reinigung erschwert. Versprayung von 40% wss. Formaldehydlsg. erzielt sichere Oberflächendesinfektion bei einer länger währenden Einw., wenn dieselbe in hoher Konzentration angewendet wird. Die Einrichtungsgegenstände und Kleider etc. leiden dabei keinen Schaden. Der lange haftende, stechende, lästige Formaldehydgeruch läfst sich durch nachfolgende Ammoniakzerstäubung nach FLÜGGE, in ungefähr äquivalenter Menge, schnell und vollkommen beseitigen. Der LINGNER'sche Apparat ist zur Zerstäubung des Formaldehyds geeignet, jedoch kostspielig und kompliziert gebaut. Denselben Effekt könnte man mittels einfacher, billiger Wasserzerstäubungsapparate, wie sie bereits von PRAUSNITZ (Münch. med. Wchschr. **46**. 3; C. **99**. I. 533), CZAPLEWSKI, FLÜGGE (Z. Hyg. **29**. 276; C. **99**. I. 441) angegeben wurden, auch erreichen. Die Desinfektion mit Glykoformal ist derzeit noch zu teuer. (Arch. Hyg. **36**. 127—39. Hyg. Inst. Prag.)

PROSKAUER.

E. Levy und **Hayo Bruns**, *Zur Hygiene des Wassers.* Vff. führen an einem bestimmten Beispiele (einer durch Brunnenwasser hervorgerufenen Haustyphusepidemie) aus, dafs die Lokalinspektion eines Brunnens allein für alle Fälle nicht ausreicht, um denselben als einwandsfrei zu erklären. Die chemische u. bakteriologische Unters. hat in diesem Falle gerade vortreffliche Dienste geleistet. Deshalb mufs man sowohl die Lokalinspektion (FLÜGGE, Dtsch. Viertl. f. öff. Ges. **28**. Hft. 1; C. **96**. I. 657) als auch die chemische und bakteriologische Unters. des verdächtigen W. ausführen. Vff. halten als ein für diese Zwecke geeignetes bakteriologisches Verf. die sogenannte „Pathogenitätsprüfung", die aber keineswegs ein untrügliches Verf. für die hygienische Wasserbeurteilung ist, besonders in den Fällen, in denen dieselbe negativ ausfällt. (Diese Prüfung beruht darauf, dafs 100 ccm des verdächtigen W. mit 1% Pepton u. Kochsalz versetzt und behufs Anreicherung der in ihnen enthaltenen Bakterien 48 Stdn. lang bei 37° gehalten werden. Nach dieser Frist werden Meerschweinchen intraperitoneal 1—2 ccm der Kulturfl., oder Mäusen subkutan 0,2—0,5 ccm, oder Kaninchen 2—3 ccm intravenös beigebracht. Tadelloses W. schädigte das Leben der Versuchstiere nicht; gingen die Tiere aber ein, so liefs sich bei der Autopsie immer virulentes Coli, oft mit anderen konkomitierenden Bakterien gemischt, oder in selteneren Fällen hochgradig virulente Proteusspezies herauszüchten. Schon wenige Colibacillen, ca. 50, und darunter, selbst bei starker Symbiose, in 100 ccm W. können so schon zur Wirkung gebracht werden.) Zahlreichen, und zwar immer tadellosen Wässern geht bei diesem Tierexperiment eine schädliche Wirkung ab; die pathogenen Bakterien, auch diejenigen der Coligruppe und wohl auch der Proteusgruppe, sind zu den regelmäfsigen Wasserbewohnern nicht zu zählen. Trifft man sie in einem W., so darf man mit Wahrscheinlichkeit behaupten, dafs sie vor noch nicht allzulanger Zeit von aufsen in das W. hineingelangt sind, dafs es sich also in der gröfsten Mehrzahl der Fälle um verunreinigtes W. handelt. (Arch. Hyg. **36**. 178—202. Hyg. Inst. Strafsburg i/E.)

PROSKAUER.

Morgenroth, *Über das Vorkommen von Tuberkelbacillen in der Margarine.* Vf. hat in Margarineproben öfter Tuberkelbacillen gefunden, die höchstwahrscheinlich

aus der bei ihrer Bereitung verwandten Milch herstammen. Es wird, wie Verfasser meint, die billigste Magermilch von irgend welchen Meiereien zur Butterung gebraucht, die schon deswegen, weil sie den Zentrifugenrest der Vollmilch zum gröſsten Teile darstellt, sehr bakterienreich sein muſs. Als zweite Quelle der in die Kunstbutter übertragenen Tuberkelbacillen wird man erkrankte, in dem zur Verwendung kommenden Fett eingeschlossene Lymphdrüsen bezeichnen müssen. Die Beseitigung der Tuberkelbacillen aus der Margarine, bezw. ihre Fernhaltung aus derselben hätte durch Pasteurisieren der Ausgangsmaterialien zu geschehen. (Hygien. Rdsch. **9.** 1121 bis 1135. 1/11. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

Brieger, *Über das Pfeilgift der Wakamba (Deutsch-Ostafrika).* Hinsichtlich der physikalischen Wirkung des Rohgiftes, sowie des vom Vf. dargestellten krystallinischen Giftes decken sich die Beobachtungen mit den von LEWIN und PASCHKIS an anderen Pfeilgiften gemachten. Das Wakambagift ist ein dem Digitalis ähnlich wirkendes Herzgift. Bei der Darst. des wirksamen Prinzips lieſs das Aussalzen der Lsg. mit Ammoniumsulfat und die Dialyse im Stich. Das aus der Rohmasse mit A. ausgezogene Extrakt wurde eingedampft, der Rückstand mit Benzol von einem wachsartigen Körper u. durch W. von Harz etc. befreit. Aus der wss. Lsg. schieden sich beim Eindampfen krystallinische Massen ab. Die Mutterlauge desselben, sowie die durch h. A. gewonnenen Giftlsgg. konnten durch Bleiessig, Entbleien des Filtrats durch H_2S und Einengen im Vakuum zur Krystallisation gebracht werden. Die Krystalle wurden aus W. mit Hilfe von Tierkohle gereinigt. Das Gift ist unl. in Ä., Essigester, Chlf. und Bzl., wl. in k. W., leichter l. in h. W. und A. F. 182 bis 184°, wenn das Gift aus h. gesättigter Lsg. wasserfrei abgeschieden wird, dagegen liegt der F. bei langsamer Krystallisation in der Kälte bei 93—94°. Im ersteren Falle werden wasserfreie Nadeln erhalten, im letzteren Falle Platten mit 20% H_2O. Die wss. Lsg. dreht die Polarisationsebene nach links (für eine 4%ige Lösung ist $\alpha[_D] = -37°$). Die reine Subst. reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, dagegen nach Kochen mit verd. Salzs. oder Schwefels., wobei sich ein gelber, amorpher, in A. ll. Körper mit ungiftigen Eigenschaften abscheidet. Das FEHLING'sche Lsg. reduzierende Filtrat liefert ein amorphes Glucosazon u. vergärt nur langsam. Die wss. Lsg. des Giftes wird weder durch Gerbs., noch durch andere gebräuchliche Alkaloidreagenzien gefällt. Die Elementaranalyse und die Bestimmungen des Mol.-Gew. führten zu der Formel $C_{29}H_{46}O_{19}$. Das Wakambagift gehört zu den Glucosiden u. besitzt Ähnlichkeit mit dem von ARNAUD aus dem Ouabaïoholz hergestellten Ouabaïn (C. r. d. l'Acad. des sciences **106.** 1011. **107.** 1011. 1162). Pro Kilgramm Kaninchen beträgt die Dosis, welche nach 2 Stdn. zum Tode führt, 0,3 mg. — Neben dem giftigen Glucosid wurde noch ein amorphes ungiftiges isoliert. (Dtsch. med. Wchschr. **25.** Nr. 39. Sep. v. Vf. Inst. f. Inf.-Krkh. Berlin.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

M. Wintgen, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Kaseons.* Das Kaseon, dessen Name neuerdings in *Plasmon* umgeändert worden ist, ist ein aus Magermilch gewonnenes Eiweiſspräparat. Die Magermilch wird 10 Minuten auf 75° C. erhitzt, um vorhandene Tuberkelbacillen abzutöten. Die nach HAMMARSTEN gefällten Eiweiſskörper werden mit kleinen Mengen Alkalidicarbonat gemischt, die entstehende glasig aufgequollene Masse wird in einer CO_2-Atmosphäre zu einem trockenen Pulver verarbeitet. Das Kaseon kommt als hellgelbes, grobkörnig griesartiges, oder in feinerer

Vermahlung als weifser erscheinendes Pulver in den Verkehr. Es ist geruchlos, besitzt einen schwach an süfse Milch erinnernden Geschmack, quillt mit k. W. gallertartig auf, giebt mit h. W. eine milchartige Fl. Die sich beim Erwärmen lösenden Eiweifsstoffe lassen sich durch schwaches Ansäuern leicht koagulieren, haben daher im Kaseon eine wesentliche Veränderung nicht erfahren.

Die Zus. des Kaseons zeigt kleine Schwankungen, namentlich in der Asche, und war im Mittel mehrerer Analysen: 10,66% Wasser, 11,07% Stickstoff, 70,51% Stickstoffsubstanz (N×6,37), 4,40% Fett, 4,20% Milchzucker, 6,96% Asche. Auf Trockensubstanz berechnet: 12,39% N., 78,94% N-Substanz, 4,92% Fett, 4,70 % Milchzucker, 7,79% Asche. Die Asche bestand aus; 5,14% K_2O, 16,78% Na_2O, 1,61% MgO, 32,68% CaO, 38,56% P_2O_5, 3,60% CO_2, 1,70% Cl, 1,62% SO_3. Im Kaseon liegt also ein eiweifsreiches Präparat vor, in dem entsprechend seiner Darst. enthalten sind die Eiweifsstoffe der Milch, Calciumverb., die teils in der Milch an Caseïn gebunden sind, teils als Phosphat bei der Koagulierung mit zur Abscheidung gelangen, das in der Magermilch enthaltene Fett, Milchzucker und Milchsalze, die als Bestandteile der Serumfl. bei der Koagulierung mit zur Abscheidung gelangen und kleine Mengen Alkalidicarbonat, bezw. Carbonat von der Darst.

Bei zwei Ausnutzungsverss. an Menschen wurden 7,03 und 6,26%, im Mittel 6,65% des Stickstoffs nicht ausgenutzt. Unter Berücksichtigung, dafs 20% des genossenen Stickstoffs Pflanzeneiweifs waren, welches doch bedeutend schlechter verdaut wird, würde unter Zugrundelegung eines Mindestverlustes für letzteres von 15% das Kaseon selbst zu 94,4% ausgenutzt worden sein, welche Zahl mit der von Hofmann in Leipzig (94,0%) und Prausnitz in Graz (93,6%) gefunden, gut übereinstimmt. In Form von Zwieback gereicht, wird Kaseon dagegen nur zu 64% ausgenutzt, wie ein gleiches Verhalten auch beim Tropon gefunden worden ist. Als Grund hierfür wird durch Verss. nachgewiesen, dafs die beim Backen von Zwieback erreichten hohen Temperaturen, aufsen wie innen des Zwiebackes ca. 100°, die Verdaulichkeit vermindern.

Vf. sieht den Hauptwert des Kaseons nicht in einem Ersatz von Fleisch, sondern in der Möglichkeit, Kranken oder Genesenden Eiweifs in gehaltreicher, leicht verdaulicher Form zu geben und nährwertarme Füllstoffe und Anregungsmittel, wie Gemüse, Kaffee, Thee, in wertvollere Nahrungsmittel zu verwandeln. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **2**. 761—69. Oktober. Hygien.-chem. Lab. der Kaiser Wilhelms Akademie.) Woy.

H. Reinhardt, *Über m-Kresol synth. „Kalle“.* Vf. bezeichnet die von Seybold (Z. Hyg. **29**. 377; C. **99**. I. 440) über die Löslichkeit des m-Kresols-Kalle gemachten Angaben für nicht zutreffend. Letzteres bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende Fl. vom Kp. 201,7° und erstarrt leicht in einer Kältemischung zu einer weifsen Krystallmasse vom F. 10,1°. Es löst sich zu 2% im Wasser. Mithin entspricht dieses m-Kresol den höchsten Anforderungen, welche an ein brauchbares Präparat gestellt werden können. (Z. Hyg. **32**. 327—28. Biebrich a/Rh.) Proskauer.

Agrikulturchemie.

H. J. Wheeler, C. L. Sargent und **B. L. Hartwell,** *Der Betrag von Humus in Bodenarten und die Beeinflussung des Prozentgehaltes an Stickstoff durch Anwendung von gelöschtem Kalk und von gewissen anderen Substanzen.* Die Vff. teilen über Verss. mit, welche die Abhängigkeit des Humusgehaltes im Boden und des Stickstoffs im Humus von verschiedenen Zusätzen betreffen. Aus den angeführten Zahlen geht hervor, dafs durch Anwendung von Kalk die unmittelbare Assimilierfähigkeit des Humusstickstoffs vergröfsert wird. Obwohl durch Kalk der Humusgehalt herabgedrückt wird, ist mit dessen Anwendung nicht die Gefahr der Ver-

armung an Humus verbunden, wenn auf irgend eine Weise für Zuführung organischen Materials gesorgt wird. Bei Anwendung von Natriumnitrat ohne Kalk war sowohl der Humusstickstoff- wie der Humusgehalt am höchsten. Es wird unter diesen Verhältnissen der Stickstoff jedenfalls in eine leichtlösliche Form übergeführt, vielleicht durch die Thätigkeit von Mikroorganismen, deren Existenz durch Kalk beeinträchtigt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1032—37. 9/11. Laboratory of the Rhode Island Agricultural Experiment Station.) BÖTTGER.

Karl Kornauth, *Untersuchungen über das Sanatol.* Das Sanatol ist eine schwarzbraune, stark saure, ölige Fl. Vf. fand darin 13,80% freier und an anorganische Basen gebundener Schwefels. und 21,48% Sulfoss., berechnet als Kresolsulfosäure ($C_7H_8SO_4$). Nach BOLLIN ist Sanatol im wesentlichen identisch mit den Schwefelsäurecarbol- und Kresolgemischen von LAPLACE, FRÄNKEL etc. Vf. prüfte durch Verss. den Wert des Sanatols als Antiseptikum überhaupt u. sodann namentlich die Wirkung desselben gegen Jauche und Stallmist und die eventuelle Schädigung der Pflanzen durch die mit dem Stallmist auf das Feld gebrachten Mengen Sanatol. Nach diesen Verss. ist das Sanatol ein gutes Desinfiziens, welches den meisten bekannten Desinfektionsmitteln an Wirkungswert zur Seite gestellt werden kann, soweit sein Gehalt an freier Schwefels. technisch seine Verwendung zuläfst. Wegen mancher seiner unangenehmen Nebeneigenschaften eignet sich das Sanatol besonders vorwiegend zur groben Desinfektion von Stallungen, Aborten, Spucktöpfen etc., was durch den billigen Preis unterstützt wird. In hohem Grade hat es die Eigenschaft, den üblen Geruch faulender Stoffe zu beheben. Mit den Eiweifskörpern geht das Sanatol keine unl. Verbb. ein, wie das Sublimat. Seine klärende Wirkung auf Faulflüssigkeiten beruht wahrscheinlich auf seinem Gehalt an Schwefels. Das Sanatol vermag im Stalle sowohl die fauligen Zerss., als auch die Ammongärung hintanzuhalten, bezw. das gebildete kohlensaure Ammon zu binden. Um im Stallmist die denitrifizierenden Bakterien abzutöten und dadurch Stickstoffverlusten vorzubeugen, bedarf es beträchtlicher Mengen Sanatol (nach Vf.'s Verss. mehr als 4%). Auf den Pflanzenwuchs übte das Sanatol, wenn es in entsprechender Menge auf das Feld gebracht wurde, keinen schädigenden Einflufs aus. Für die feinere Desinfektionspraxis ist das Sanatol seines auch in starken Verdünnungen stark hervortretenden Teergeruches und seines Gehaltes an freier S. wegen kaum geeignet. In der tiermedizinischen Praxis wird sich das Sanatol wahrscheinlich gut bewähren. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **2**. 543—59.) HAEFCKE.

Josef Hanamann, *Beiträge zur Methodik der Düngungsversuche.* Vf. berichtet über den weiteren Verlauf seiner im Vorjahre angestellten Düngungsverss. zu Gerste (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **1**. 277; C. **98**. II. 502). Nach der Gerste wurde in die Versuchsgefäfse Klee eingesät, welcher sich zwar schön entwickelte, jedoch darnach auswinterte. Er mufste umgestochen werden, u. die Versuchsgefäfse wurden wieder mit Gerste bebaut. Die Versuchspflanzen bestockten sich, wie zu erwarten stand, sehr schön und gaben nach guter Entw. eine ungleich gröfsere Ernte an Körnern u. Stroh, als im Vorjahre. Die Versuchszahlen werden in ihren Einzelheiten mitgeteilt u. besprochen. Bei dieser Gelegenheit verbreitet sich Vf. über die praktische Wichtigkeit einer einfachen Methode zur Bestimmung des Düngebedürfnisses der Bodenarten. Trotz ihrer nicht zu bestreitenden Entw. läfst uns die Bodenanalyse über die Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Pflanzennährstoffe u. ihre Aufnahme durch die verschiedenen Pflanzengattungen bis jetzt noch im unklaren. Aussichtsvoll ist die Bodenanalyse als Mittel zur Beurteilung des Bodenreichtums. Man kann auch in Gefäfsen normale Pflanzen ziehen, wie sie auf dem Felde gedeihen; man mufs nur nach Kräften bemüht sein, die äufseren und inneren Wachstumsbedingungen

nicht wesentlich anders zu gestalten, als dies im Felde der Fall ist. Vf. hat sich gleich LIEBSCHER durch eine grofse Zahl von Kontrollverss. von der Richtigkeit seiner Auffassung überzeugt. Die Gefäfsresultate lassen sich recht wohl selbst zu praktischen Schlufsfolgerungen benutzen, nur mufs man dabei berücksichtigen, dafs ihre Ergebnisse übertriebene sind. WAGNER's Methode, den Boden zuvor mit recht aussaugenden Pflanzen anzubauen, dann gehörig zu düngen und alle Vegetationsfaktoren im Optimum einwirken zu lassen, giebt natürlich den Pflanzen nicht die Bedingungen wie im Felde; daher die riesigen Erträge u. Ertragsunterschiede gegenüber dem Felde. Selbst die auf argrofsen Parzellen ausgeführten Felddüngungsverss. führen den Landwirt zu falschen Schlüssen, wenn er die Erträge der vollbestandenen und für komparative Verss. bestimmten und gepflegten kleinen Parzellen auf das Hektar umrechnet. Zu Rentabilitätsberechnungen eignen sich Vegetationsverss. auch in argrofsen Parzellen nicht, und doch kann der Landwirt diese Verss. nicht umgehen, wenn er sich einen gründlichen Einblick in die Nährverhältnisse des Ackers für seine Kulturgewächse verschaffen will. Vf. nimmt für sich die Priorität in Anspruch, zuerst in gemauerten Versuchsgruben von einem Quadratmeter Fläche Vegetationsverss. durchgeführt und zuerst auf den Wert der Volldüngung weniger einem Vegetationsfaktor aufmerksam gemacht zu haben. (Z. landw. Vers. Wes. Öst. **2**. 573 bis 579. Lobositz.) HAEFCKE.

L. Kourimsky, *Analysen einiger Dungerden.* Im nordwestlichen Böhmen in der Umgebung von Saaz, Postelberg, Brüx und Kommotau kommen häufige ansehnliche Ablagerungen von sogen. Moder- oder Gräbererde vor, die auf uralte Wohn- u. Begräbnisstätten keltischen Ursprungs hindeuten. Vf. analysierte derartige Erden und fand in dem feinpulverigen, grau bis graubraun aussehenden Material nennenswerte Mengen von P_2O_5, CaO und K_2O. N wurde in nicht gröfseren Mengen gefunden, wie er in jeder fruchtbaren Ackererde enthalten ist. Indessen sind die Lösungsverhältnisse derartige, dafs das Material die ihm von den Landwirten zugewandte Aufmerksamkeit verdient, u. seine Verwendung als Dung- u. Kompostmaterial berechtigt erscheint. Desgleichen analysierte Vf. verschiedene Teichschlamme, deren Zus. in der Arbeit wiedergegeben ist. (Z. landw. Vers.-Wes. Öst. **2**. 580—83. Lobositz.) HAEFCKE.

O. Böttcher, *Über den Wert der Kalkverbindungen in phosphorsäurehaltigen Düngemitteln.* Vf.'s Ausführungen richten sich gegen ULLMANN, welcher (D. Landw. Presse **1899**. Nr. 13) behauptet hat, dafs die jetzt als gute Thomasmehle bezeichneten Prodd. nur einen ganz geringen Gehalt an freiem Kalk hätten, und daher der Wert der Kalkverbb. in den Thomasmehlen nur ein ganz minimaler sei. Vf. fand bei seinen ad hoc angestellten Unterss. in Prodd. mit 14—16 % citronensäurelöslicher Phosphors. noch 8—9 % freien Kalk. ULLMANN behauptete ferner, dafs der Kalk der Thomasmehle hauptsächlich an Phosphors. und Kiesels. gebunden sei, und dafs kieselsaure Kalkverbb. im Düngekalk die Qualität geradezu verschlechtern, und Silikatverbb. für Düngezwecke völlig wertlos seien, sowie dafs die kieselsauren Kalkverbb. in den Thomasmehlen viel schwerer l. seien, als die phosphorsäurehaltigen Kalkverbb. etc. Vf. weist demgegenüber darauf hin, dafs sich die Kalksilikate im Thomasmehl, welche meist basischer Natur sind, durch ihre leichte Löslichkeit in organ. SS. auszeichnen. WAGNER hat bekanntlich den Nachweis dafür erbracht, dafs die Erhöhung der Citratlöslichkeit der Thomasschlacke durch Verschmelzen mit Sand auf der B. des leicht zersetzlichen Kalksilikatphosphats beruht. Vf. löste durch halbstündige Einw. von 2 %iger Citronensäurelsg. ca. 42—45 % CaO, uud durch zwölfstündige Einw. 45—52 % CaO aus den Thomasmehlen; er folgert daraus, dafs die Thomasmehle, wie solche jetzt im Handel vorkommen, in bezug auf ihre Wirksamkeit als Kalkdünger keinen geringeren Wert haben als früher. Wertbestimmend ist

sowohl im Thomasmehl als auch im Superphosphat nicht der Kalk, sondern lediglich die Phosphors., u. diese ist im Thomasmehl erheblich billiger als im Superphosphat. (D. Landw. Presse **1899**. 222; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **28**. 662—63. Oktober. [Referent BÖTTCHER.]) HAEFCKE.

Cyril G. Hopkins, *Verbesserung in der chemischen Zusammensetzung des Maiskornes.* Die Unters. ist auf die Förderung der Frage gerichtet, in welcher Weise die Zusammensetzung des Kornes je nach dem Zweck der Verwendung verändert werden kann. Es hat sich hierbei ergeben, daſs sich durch geeignete Auswahl der Saat Ernten erzielen lassen, deren Hauptbestandteile: Proteïn, Fett oder Kohlehydrate vergröſsert oder verkleinert werden können. Die Veränderungen des Proteïn- und Fettgehaltes schwanken zwischen 0,50—1,25, resp. 0,67—1,45 %. Erhöhung des Gehaltes an Kohlehydraten ist an Verminderung des Proteïn- und Fettgehaltes gebunden. Durch beigegebene Photographien wird die Beziehung zwischen Fett-, resp. Proteïngehalt und der Gestalt des Kornes und der Beschaffenheit der Schnittflächen illustriert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1039—57. 9/11. University of Illinois Agricultural Experiment Station.) BÖTTGER.

Bläsius, Hey u. **Barth**, *Torfmelasse.* Zur Feststellung des Wertes des Melassetorfmehlfutters im Verhältnis zu anderen Futtermitteln wurden auf ministerielle Veranlassung auf dem Hofgut Tiergarten bei Buschweiler und auf dem Hofgut Heyhof bei Bergzabern mehrere Versuchsreihen an acht u. zehn Milchkühen angestellt. Die Resultate der Tiergartener Verss. faſst BLÄSIUS folgendermaſsen zusammen:

1. Einseitige Gaben von Melassetorf neben den gewöhnlichen Futtermitteln, ohne die Eiweiſskörper im Futter zu erhöhen, sind nicht im stande, den Milchertrag der Kühe erfolgreich zu steigern.

2. Nur wenn im Futter noch die nötigen Mengen Eiweiſsstoffe gegeben werden, so daſs das Nährstoffverhältnis ein engeres wird, ist der Melassetorf als ein gut bekömmliches, gern gefressenes Futtermittel anzusehen, das erfolgreich in der Wirtschaft angewendet werden kann.

3. Auf die Vermehrung des Körpergewichtes der Tiere scheint dieses Futtermittel einen sehr günstigen Einfluſs auszuüben.

HEY faſst die bei den Heyhofer Verss. gesammelten Erfahrungen folgendermaſsen zusammen:

Die Torfmelasse ist, neben Rüben, Heu u. Häcksel allein oder bei zu geringen Zugaben eiweiſshaltiger Kraftfuttermittel verwendet, kein geeignetes Futtermittel für Milchtiere. Verabreicht man dagegen genügend eiweiſshaltige Futtermittel neben Torfmelasse, so muſs dieselbe als ein bekömmliches Milchfuttermittel bezeichnet werden. Auch zur Mast dürfte sich die Torfmelasse bei genügendem Eiweiſsreichtum des Futters eignen.

BARTH versucht, aus den gesamten Resultaten die Frage nach dem Wert der Stickstoffverbb. in der Melasse zu beantworten. Er benutzt für die Berechnung des Gehaltes der einzelnen Rationen an verdaulichen Nährstoffen sowohl für die Zus. als auch für die Verdaulichkeit gröſstenteils Mittelzahlen. BARTH kommt zu dem Schlusse, daſs der N der Melasse zu $^2/_3$ dem Eiweiſsstickstoff gleichwertig zu rechnen sei, obgleich er nicht in demselben Prozentsatz aus Reineiweiſs (durch Kupferhydroxyd fällbar) besteht. Demnach ist der Melassetorf als ein Futtermittel von etwa 6% eiweiſsartigen Nährstoffen und 42% Kohlehydraten u. einem Nährstoffverhältnis wie 1:7 anzusehen. (Landw. Zeitschr. **1898**. Nr. 41, 42 und Beilage zu 42; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **28**. 670—72. Oktober. [Referent WEDEMEYER.]) HAEFCKE.

Albert Anger, *Über den Umsatz und Ansatz der Aschenbestandteile, vornehmlich von Kalk, Magnesia, Kali und Phosphorsäure, bei Milchkühen.* Vf. stellte mit

fünf Milchkühen Verss. an, um den Nährwert verschiedener Kraftfuttermittel und deren Einflufs auf die Milchergiebigkeit festzustellen. Als Grundration wurden für 1000 kg Lebendgewicht 50 kg Futterrunkeln, 6 kg Stroh und 12 kg Heu gereicht. Dem wurde von dem zu untersuchenden Kraftfutter (Roggen, Erdnufskuchen, Mais, Baumwollsaatmehl, Weizenkleie, Mohnkuchen, Malzkleie, Palmkernkuchen) so viel hinzugefügt, dafs immer annähernd gleich viel verdauliches Eiweifs vorhanden war. Im Futter und Trinkw. wurden CaO, MgO, K_2O u. P_2O_5 bestimmt, desgleichen im Kot und Harn. Die Milch wurde nicht untersucht. Vf. nahm in allen Fällen eine mittlere Zus. von 22,42 CaO, 2,59 MgO, 24,65 K_2O, 26,28 P_2O_5 in 100 Tln. Asche an (Mittel aus 800 Analysen nach König). Es ist aus der Arbeit nicht zu ersehen, an welchem Tage nach der Futterdarreichung die Analysen angestellt sind, ebensowenig, ob die gegebenen Zahlen das Mittel einer Woche darstellen. Aus 22 Mineralstoffbilanzen ergiebt sich, dafs in den einzelnen Perioden der Körper der Tiere zum Teil grofse Mengen an Mineralstoffen verlor, u. dafs daher die landläufige Annahme, das gewöhnliche Futter enthalte ohne weiteres genügende Mengen von diesen Stoffen, falsch sei. (Dissertation Heidelberg; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **28**. 667—68. Okt. [Referent Wedemeyer.].) Haefcke.

F. Friis, *Fütterungsversuche mit Schweinen in den Jahren 1895—1898.* Die Versuche bilden die Fortsetzung der bereits früher mitgeteilten (Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **24**. 535) und umfassen 29 neue Versuchsreihen, die auf 10 verschiedenen dänischen Gütern mit 709 Schweinen, auf 131 Gruppen verteilt, angestellt wurden. Gearbeitet wurde nach der bekannten dänischen Methode: eine vergleichende Unters. verschiedener unter sich vergleichbarer Tiergruppen, wovon jede eine gröfsere Anzahl (gewöhnlich 10) Tiere enthielt. Die zu beantwortenden Fragen betrafen: 1. den relativen Futterwert von Kohlrüben und Turnips, sowohl im Vergleich miteinander wie mit Runkelrüben und Getreide; — 2. den Futterwert von Weizen im Vergleich mit Gerste; — 3. den Futterwert von Melassefutter, und zwar sowohl gewöhnlicher Melasse wie Blutmelasse; — 4. den Futterwert von Palmkuchen u. Mais, mit besonderer Rücksicht auf die Qualität des Speckes. — Die Verss., auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden kann, haben jetzt folgende Resultate ergeben:

1. Der Futterwert der Wurzelfrüchte richtet sich, wenn man den Einflufs auf den Zuwachs des Körpergewichtes der Tiere ins Auge fafst, wesentlich nach dem Gehalt an Trockensubstanz. Doch zeigte die Trockensubstanz der Möhren eine etwas gröfsere, diejenige der Kohlrüben und Turnips aber eine etwas geringere gewichtsproduzierende Kraft als die Runkelrübentrockensubstanz.

2. In qualitativer Hinsicht war das nach Fütterung mit Wurzelfrüchten nebst Getreideschrot und Molkereiabfall produzierte Schweinefleisch von vorzüglicher Beschaffenheit, und zwar besser als das durch ausschliefsliche Fütterung mit Getreide und Molkereiabfall erzielte.

3. Wenn ein Gewichtsteil Getreide in der Futtermischung durch einen Gewichtsteil Trockensubstanz der Wurzelfrüchte ersetzt wurde, blieb das „berechnete Getreidefutter“ pro 1 kg Zunahme des Körpergewichts hiervon unberührt. (42. Beretning fra den kongl. Veterinar- und Landbohöjskoles Laboratorium for landökonomiske Forsøy. Kjöbenhavn V. **1899**. 1—72 mit Tabellenwerk 1—85; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **28**. 673—85. Oktober. [Referent John Sebelien.].) Haefcke.

E. Ramm u. **E. Möller**, *Fütterungsversuche mit Brauerschlempe an Milchkühen.* Dieses Viehfutter wird nach einem neuen Verf. von W. Römer aus Abfällen der Bierbrauerei hergestellt unter Verwendung noch anderer, nicht bekannt gegebener Abfälle. Das Prod. kommt in glasharten, wurmförmigen, braungefärbten Stücken in

den Handel. Vff. haben mit diesem Futter Fütterungsverss. an Milchkühen im Vergleich zu Erdnufsmehl angestellt und gefunden, dafs die Brauerschlempe bei einem etwas höheren durchschnittlichen Körpergewicht der Kühe im Mittel pro Tag u. Kopf 94 g Milch mehr, 33 g Fett und 45 g Trockensubstanz weniger lieferte, was, in Prozenten ausgedrückt, nur einen geringen Unterschied bedeutet. Eine Unters. der Butter zeigte, dafs dieselbe völlig normal war. Sollten diese guten Erfahrungen sich auch anderweitig bestätigen, so dürfte das neue Futtermittel sich bei seinem niedrigen Preise bald den Markt erobern. (Milch-Ztg. **1899**. 97; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **28**. 668—70. Oktober. Poppelsdorf. [Referent Wedemeyer.].) Haefcke.

Mineralogische und geologische Chemie.

S. L. Penfield und **C. H. Warren**, *Neue Mineralien aus den Zinkminen von Franklin, N. J., nebst einer Bemerkung über die chemische Zusammensetzung des Ganomalits.* Die neuen Mineralien fanden sich vergesellschaftet mit folgenden in Franklin ungewöhnlichen Vorkommnissen: Gediegen Blei und Kupfer, Klinohedrit, Roeblingit, Axinit in durchsichtigen gelben Krystallen; Willemit in aufserordentlich schönen, durchsichtigen, grünen Krystallen; Vesuvianit, Datolith, Baryt, Granat, schwarzbraunem Phlogopit u. wenig Franklinit. 1. *Hancockit.* Dieses Mineral fand sich reichlich in Form dichter oder zellig struierter, rötlichbrauner oder kastanienfarbener MM. Krystalle gelangten nur in solcher Kleinheit u. so innig mit Granat, Axinit und Phlogopit verwachsen zur Beobachtung, dafs es schwer hielt, genügend reines Material zu einer Analyse zu erhalten. Die Kryställchen selbst sind denen des Epidots ähnlich, welche Ähnlichkeit auch aus den Winkelmessungen hervorgeht. An einzelnen gelbbraunen Exemplaren liefs sich ein intensiver Pleochroismus konstatieren. Im übrigen besitzen die Krystalle Glasglanz, Härte 6,5—7 und D. 4,030. Die Durchschnittsresultate der Analysen sind unter 1. angegeben, dieselben führen auf die Formel $H_2R^{II}_4R^{III}_6Si_6O_{26}$ oder $R^{II}_2(R^{III}\cdot OH)R^{III}_2(SiO_4)_3$. Danach ist das Mineral ein Glied der Epidotgruppe, steht dem Piedmontit am nächsten u. ist durch den für ein Siliciumsalz ungewöhnlich hohen Gehalt an Blei u. Strontium interessant. Vor dem Lötrohr erhält man eine schwarze, schwach magnetische Kugel, mit Natriumcarbonat auf der Kohle einen Bleioxydanflug. In HCl wird das Mineral wie der Epidot erst nach dem Schmelzen l., wobei Kieselsäuregallert ausfällt. Im Glasrohr wird bei hoher Temperatur etwas W. abgegeben. — 2. *Glaukochroit* fand sich in Form rhombischer Prismen oder säuliger Aggregate in einer weifsen M. eingebettet. Endflächen liefsen sich nicht entdecken, wohl aber Zwillinge nach dem Brachydoma, sowie eine mäfsige basale Spaltbarkeit. D. 3,407, die Härte ist etwa 6, der Bruch muschelig, der Glanz glasähnlich, die Farbe zart blaugrün, die Doppelbrechung negativ. Die optischen Eigenschaften u. die Winkelmessungen, soweit der vicinale Charakter der Prismenflächen solche zuliefs, stellen das Mineral dem Monticellit und Chrysolith (Olivin) nahe (a : b : c = 0,440 : 1 : 0,566). Sehr reines Material lieferte die Werte unter 2.; eliminiert man das PbO u. berechnet auf 100, so resultieren die Werte unter 2b., welche mit den durch die Formel $CaMnSiO_4$ geforderten befriedigend übereinstimmen. Der Glaukochroit gehört also zur Olivingruppe u. steht dem Monticellit, $CaMgSiO_4$, am nächsten, er schm. vor dem Lötrohr, ohne die Flamme zu färben, ruhig zu einer schwarzbraunen Kugel, löst sich gepulvert leicht in HCl, wobei beim Abdampfen Kieselgallert ausfällt. Das Mineral findet sich innig mit braunem Granat und gelbem Axinit verknüpft in Nasonit eingebettet. — 3. *Nasonit* bildet weifse, dichte, glänzende MM., welche durch zahlreiche Einschlüsse von gelbem Axinit u. braunem Granat gefleckt u. gesprenkelt erscheinen. Härte etwa 4. U. Mikr. erscheint das Material krystallin, doch läfst sich das tetragonale System u. schwach

entwickelte prismatische, sowie basale Spaltbarkeit nicht sicher erweisen. Die ziemlich starke Doppelbrechung ist positiv. D. 5,425. Chemische Zus. 3. Als Formel ergiebt sich $R_{10}Cl_2Si_6O_{21}$, worin R = Pb und Ca, während Zn, Mn und Fe nur in Spuren vorhanden sind. Da sich Verunreinigungen von Klinohedrit konstatieren liefsen, kann man das ZnO auf denselben rechnen u. nebst den Spuren von Fe, Mn, Hydroxyl, sowie dem erforderlichen SiO_2, CaO u. H_2O in Abzug bringen; man erhält alsdann die Formel $Pb_6Ca_4Cl_2(Si_2O_7)_3$. Vor dem Lötrohr dekrepitiert das Mineral leicht und läfst in der Flamme eine Pb-Rk. wahrnehmen. Im Rohr wird W. abgegeben, es entsteht ein Bleichloridanflug, der Rest schm. zu einem amethystfarbenen Glas. In verd. Salpeters. ll., aus der Lsg. fällt beim Abdampfen gelatinöse Kiesels. aus. — Die Angaben über den Nasonit zeigen auf grofse Verwandtschaft mit dem Ganomalit ($Pb_3Ca_2Si_3O_{11}$) hin. Verdoppelt man die Formel des letzteren u. ersetzt das zweiwertige basische Bleioxyd durch zwei einwertige Bleihydroxydradikale, so lautet die Formel $Pb_4(PbOH)_2Ca_4(Si_2O_7)_3$, u. die Verwandtschaft tritt noch deutlicher hervor. Die Vff. suchen zu begründen, dafs die eben entwickelte Formel thatsächlich dem Ganomalit zukommt. — 4. *Leukophönicit* ist krystallin, glasglänzend, purpurbis himbeerrot gefärbt u. besitzt Härte 5,5—6. Er war mit Willemit u. Vesuvianit innig verwachsen und liefs keine sicheren Krystallflächen erkennen. Die chemische Zus. war 4. bei D. 3,848. Daraus ergiebt sich die empirische Formel $H_2R_7Si_3O_{14}$ oder $(R_5)(R\cdot OH)^I_2(SiO_4)_3$, wonach ein basisches Orthosilikat vorliegt. Aufzufassen ist der Leukophönicit als Manganhumit, frei von Fluor. Vor dem Lötrohr schmilzt er vollständig zu einer schwarzbraunen Kugel, im Rohr giebt er etwas W. ab, sein Pulver ist in HCl ll., aus der Lsg. fällt beim Abdampfen Kieselgallert aus.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	PbO	MnO	ZnO	FeO	MgO	CaO
1.	30,99	17,89	12,33	1,38	18,53	2,12	—	—	0,52	11,50
2.	31,48	—	—	—	1,74	38,00	—	Sp.	—	28,95
2b.	31,98	—	—	—	—	38,60	—	—	—	29,42
3.	18,47	—	—	—	65,68	0,83	0,82	0,10	—	11,20
4.	26,36	—	—	—	—	60,63	3,87	Sp.	0,21	5,67

	SrO	Na_2O	K_2O	H_2O	Cl	Summe	O = Cl	Summe
1.	3,89	—	—	1,62	—	100,77	—	—
2.	—	—	—	—	—	100,17	—	—
2b.	—	—	—	—	—	100,00	—	—
3.	—	—	—	0,26	2,81	100,17	0,63	99,54
4.	—	0,39	0,24	2,64	—	100,01	—	—

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] 8. 339—53. Sheffield Scientific School of Yale University.) HAZARD.

H. E. Gregory, *Andesit vom Aroostookvulkanterrain in Maine.* Die beschriebenen Andesite decken sich im allgemeinen vollständig mit den aus anderen Gegenden bekannt gewordenen, doch finden sich auch Übergänge zu den Trachyten u. Daciten. Der Augitandesit von EDMUND's Hill hatte folgende Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O unter 105°	H_2O über 105°
61,40	16,59	2,13	3,05	2,73	6,17	3,83	1,34	0,82	0,88

TiO_2	Cr_2O_3	V_2O_3	NiO	MnO	BaO	SrO	Li_2O	P_2O_5	Summe
0,79	Sp.	0,02	Sp.	0,13	0,02	Sp.(?)	Sp.	0,20	100,10.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] 8. 359—69.) HAZARD.

G. Krämer und **A. Spilker**, *Das Wachs der Bacillariaceen und sein Zusammenhang mit dem Erdöl.* In dem Plasma der Bacillariaceen (Diatomeen) finden sich, wie schon lange bekannt ist, stark lichtbrechende Öltröpfchen, die zu 4—6, meist symmetrisch in dem Zellinhalte verteilt sind. Diese Bacillariaceen sind außerordentlich verbreitet; sie kommen im Bodenschlamm der Seen u. Flußmündungen, sowie in den Meeren und Torfmooren, speziell den zu medizinischen Zwecken gebrauchten Niedermooren, z. B. von Franzensbad u. Elster, in ungeheuren Mengen vor. Trocknet man derartige Moore ein u. extrahiert den Rückstand mit Bzl. oder Toluol, so hinterlassen diese Solvenzien beim Eindampfen eine braunschwarze, wachsartige Masse, welche 10—11% Schwefel enthält. — Ein zur Unters. besser geeignetes Material fand G. Krämer in dem „Seeschlick" von Ludwigshof in der Uckermark. Dieser Seeschlick ist der Bodensatz eines etwa 900 Hektor großen Sees, welcher vor vielen Jahren in das benachbarte Haff abgelassen worden ist. Die mit einer etwa 1 Fuß starken Torfsicht überwachsene, graubraune, krümelige, sich etwas fettig anfühlende M. war stark wasserhaltig und erwies sich u. Mkr. als vorwiegend aus Bacillariaceenformen bestehend. Die in der Trockensubstanz über 3% N enthaltende Materie wurde bisher zu Düngezwecken gebraucht und sollte zur Darstellung von NH_3 verwertet werden. Auf Thon trocknet der Seeschlick zu einem dunkelgrauen, krümeligen Pulver ein, das beim Erhitzen im Platintiegel unter Ausstoßung übelriechender Dämpfe verkohlt und etwa 50% Asche hinterläßt. An Bzl. giebt der Trockenrückstand eine gelbe bis dunkelbraune, paraffinartige Substanz ab, die von Salpetersäure kaum angegriffen wird. Beim Erwärmen schmilzt sie zu einer wachsartigen M. zusammen, aus deren alkoh. Lsg. sich eine bei 79° schm., wohl mit dem *Leken* von Beilstein und Wiegand (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1547) identische Verb. abschied. — Kocht man den Seeschlick mit 5%iger Salzs., so geht nahezu die Hälfte der Trockensubstanz unter reichlicher B. Fehling'sche Lsg. reduzierender Stoffe u. organischer SS. in Lsg.; das Ungelöste wurde mit Toluol ausgezogen und lieferte so 3,6% *Diatomeenwachs.* Letzteres, eine schwarzbraune, hellglänzende M. von asphaltartigem Bruch, die bei 50—70° schm. und gegen 1% S enthält, ist äußerlich kaum vom Erdwachs zu unterscheiden. Das stark O-haltige Prod. besaß einen Gehalt von 73,5% C und 11,2% H; von w. rauchender Salpetersäure wurden 38% gelöst unter Hinterlassung einer paraffinartigen M., welche beim wiederholten Umkrystallisieren aus A. den schon oben erwähnten, lekenartigen Körper vom F. 79° ergab.

Im weiteren Verlauf ihrer Arbeit haben die Vff. nun dieses Diatomeenwachs, ferner Erdwachs (Ozokerit) und auch einige Pflanzenwachse (Carnauba- und Japanwachs) in ihrem Verhalten gegen KOH u. speziell bei der Destillation unter Druck untersucht. In allen Fällen wurde eine sehr weitgehende Analogie konstatiert, speziell zeigte das aus allen diesen Materialien erzielte Petroleum die größte Ähnlichkeit in den Kpp. und der D. der einzelnen Fraktionen. Die Vff. kommen deshalb zu dem Schlusse, daß ein naher Zusammenhang des Diatomeenwachses mit dem Erdwachs und dem Erdöle bestehen muß, und begründen ihre Ansicht, daß dieses Diatomeenwachs diejenige Substanz ist, aus welcher das *Petroleum* hervorgegangen ist, unter ausführlicher Darlegung der klimatischen und geologischen Verhältnisse, unter welchen sich eine derartige Umwandlung vollzogen haben dürfte. — Zu ähnlichen Anschauungen, wie die Vff., ist auch schon A. F. Stahl (Chem.-Ztg. **23**. 144; C. **99**. I. 801) gelangt, ohne daß er jedoch durch Unters. des Diatomeenwachses seiner Theorie eine experimentelle Stütze gegeben hätte. Ferner hat auch O. N. Witt (Prometheus **1894**. 349. 365) bei der Besprechung der Engler'schen Erdöltheorie (B. des Petroleums aus tierischen Fetten) dem Gedanken Ausdruck gegeben, daß die Diatomeen bei der Entstehung des Petroleums eine Rolle gespielt haben könnten, diesen Gedanken aber wieder aufgegeben, weil das Vorkommen der Diatomeen sich nur bis zur Tertiärzeit nachweisen läßt — ein Grund, welchen die Vff. nicht gelten

lassen, weil sicherlich auch in den älteren geologischen Epochen die Bedingungen für die Entwickelung dieser Organismen gegeben waren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2940—59. 13/11. [23/10.*] Berlin-Erkner.) STELZNER.

A. J. Ferreira da Silva und **Alberto d'Aguiar**, *Das Fluor in den Mineralwässern Portugals und Spaniens.* Veranlafst durch die Arbeit von PARMENTIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 1100—1; C. **99**. I. 1223) berichten Vff. über den Gehalt einiger spanischer und portugiesischer Mineralwässer an Fluor. Bei der Analyse der Quelle Campilho in Vidago wurde ein Gehalt von 0,000942 g NaF gefunden, während die Quelle von Gerez 0,022880 g enthält. In spanischen Quellen fand J. CASARES GIL folgende Mengen Fluor: In der Quelle in Lugo: 0,0242 g, in der Quelle in Guitiriz: 0,0234 g NaF. Genannter Autor hat einen Apparat zum Nachweis von Fluor konstruiert und beschrieben (vergleiche Z. anal. Ch. **24**. 546). Nach den Angaben von GIL befindet sich in sehr vielen Mineralquellen Fluor, welcher bei den Analysen vielfach übersehen wird. Unter Benutzung des Verf. von GIL (l. c.) konnten Vff. in der Quelle von Gerez bei Anwendung von 250 ccm W., in der Quelle von Campilho bei Anwendung von 500 ccm W. deutlich Fluor nachweisen. Mit dem Wasser der Quelle von Caldas da Saude wurde dagegen eine positive Rk. nicht erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**. 887—90. 5/11.) HESSE.

Analytische Chemie.

M. J. Moore, *Bemerkungen über die Bestimmung von Schwefel in Roheisen.* Von den Angaben ist hervorzuheben, dafs die Methode der volumetrischen Schwefelbestimmung Werte ergiebt, welche kleiner sind als die auf gewichtsanalytischem Wege ermittelten. Die Unterschiede sind gröfser bei Proben, welche durch plötzliches Abkühlen als bei solchen, welche durch mechanische Mittel zerkleinert wurden. (Journ. Americ Chem. Soc. **21**. 972—75. 9/11. [4/8].) BÖTTGER.

A. Herzfeld, *Zur Bestimmung der in zweiprozentiger Citronensäure löslichen Phosphorsäure.* Vf. konstatierte, dafs die seit vorigem Jahr von dem Verbande landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche acceptierte Methode zur Bestimmung der wirksamen Phosphors. im Thomasmehl in einem mit 2%iger Citronensäurelsg. hergestellten Auszuge insofern unzuverlässig ist, als durch die Citronens. nicht unerhebliche Mengen Silikate aus der Substanz gel. werden. Diese SiO_2 ging in dem geschilderten Falle in den Molybdännd., löste sich im NH_3 wieder auf und gelangte alsdann auch in den Magnesiand. Es wurden auf diese Weise 3,6% zu viel citronensäurelöslicher Phosphors. gefunden. Vf. fordert dringend baldige eingehende Prüfung der Angelegenheit durch die nächstbeteiligten Chemiker. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1899**. 862—63. Berlin. Lab. d. Ver. f. Rübenzuckerind.) HAEFCKE.

Konrad Mann, *Zur Cellulosebestimmung im Kote.* Durch das WEENDER-Verf. kann im Kot die Cellulose bei Ggw. gewisser N-haltiger Stoffe nicht genau bestimmt werden. Eiweifssubstanzen geben einen bedeutenden Faktor ab bei der Erklärung der zu grofsen WEENDER-Rückstände, denn nicht nur das Elastin, sondern auch andere N-haltige Substanzen werden durch die WEENDER-Methode nicht vollständig entfernt. Aufser Eiweifssubstanzen werden noch stickstoffärmere oder stickstofffreie Substanzen im Kote durch das WEENDER-Verfahren nicht in Lösung gebracht. Unter der Annahme, dafs der N-Gehalt des nach der WEENDER-Methode gefundenen Kotrückstandes auf Eiweifs und der Rest auf Cellulose zu beziehen ist, gelangt von der Cellulose des feinen Weizenbrotes etwa um die Hälfte im menschlichen Darmkanal zur Lsg. (Arch. Hyg. **36**. 158—65. Hyg. Inst. Würzburg.) PROSKAUER.

A. Vernon Harcourt, *Über Methoden zur Bestimmung der relativen Mengen von gasförmigem Chloroform und Luft in einem Gemisch beider und über eine Methode zur Darstellung eines Gemisches von Luft und Chloroform in jedem gewünschten Verhältnis.* Zur Hervorbringung einer Anästhesie wird Luft eingeatmet, welche einen kleinen Prozentgehalt von Chloroformdampf enthält. Die Menge von Chlf., die für diesen Zweck die günstigste ist, wurde bisher noch nicht bestimmt, und eine gute Methode hierfür fehlt. Läfst man Chlf. auf h. alkoh. Kalilauge einwirken, so findet folgende Rk. statt:

$$CHCl_3 + 4KOH = 3KCl + HCO_2K + 2H_2O.$$

Versucht man die Umwandlung des Chlfs. in Chlorid nach dieser Rk. quantitativ zu verfolgen, so zeigt sich, dafs die Resultate stets um etwa 4$^0/_0$ zu niedrig sind. Dieser Fehler ist jedoch so nahezu konstant, dafs die Methode mit dieser Korrektur als quantitative Methode anwendbar ist. Besser ist jedoch folgende Arbeitsweise. Mischt man die Mischung von Luft und Chlf. mit einer gewissen Menge von Dampf, indem man sie mit einigen Kubikzentimetern W. auf 50—60° erhitzt, und bringt einen weifsglühenden Platindraht in dieses Gemisch, so wird alles Chlf. nach folgender Gleichung zersetzt:

$$2CHCl_3 + 2H_2O + O_2 = 6HCl + 2CO_2.$$

In einer Stunde ist die Umsetzung vollendet, und die gebildete Salzs. wird mit 20 ccm W. in Lsg. gebracht und mit n. Ammoniaklsg. titriert. Ist nicht genug Dampf zugegen, oder glüht der Platindraht nicht stark genug, so tritt Chlorgeruch auf, und die gefundenen Resultate sind zu niedrig. Obwohl der Prozefs:

$$2H_2O + 2Cl_2 \rightleftarrows 4HCl + O_2$$

umkehrbar ist, findet vollständige Umwandlung in Salzs. statt, weil das gegenwärtige W. allen Chlorwasserstoff dem System entzieht.

Um ein Gemisch von Chlf. u. Luft in jedem beliebigen Verhältnis herzustellen, bläst man nach der Methode des Vf.'s Luft durch ein Gemisch von Chlf. und A. Die Dichte der Fl., welche das Verhältnis der Bestandteile zu einander anzeigt, kann während des Luftdurchganges beobachtet werden mit Hilfe von zwei Glaskörpern, von denen der eine schwimmt, der andere dagegen untersinkt, wenn die D. richtig ist, und letztere kann durch Zufügen von Chlf. konstant gehalten werden. Ist D. und Temperatur konstant, so ist das Verhältnis des von der Luft mitgenommenen Chlfs. zu dieser auch konstant. Um den Alkoholdampf zu entfernen, leitet man den Luftstrom durch zwei Waschflaschen mit Schwefels., bezw. W. (Proceedings Chem. Soc. **15**. 188—90. 9/11.) Posner.

A. A. Shukoff und **K. J. Nogin**, *Über Seifenanalyse.* Die von den Vff. für Betriebsanalysen von Seifensiedereien ausgearbeiteten Methoden beziehen sich auf eine mit Soda und Wasserglas gefüllte *Eschwegerseife* mit einer Ausbeute bis 215$^0/_0$ und einem Fettansatz von 100 Talg und 40 Kokosöl. Bei anderen Seifensorten (Kern-Harzseifen) werden natürlich andere Korrekturen zu berücksichtigen sein.

I. Zusammenstellung der Analysendaten. 1. Reine Seife. Darunter verstehen Vff. den Gehalt der Seifenprobe an fettsauren Alkalisalzen. Diese für die Seifenanalyse wichtigste Konstante bestimmen sie in der Weise, dafs sie die gewogenen Fettss. mit NaOH titrieren, und von der auf diese Weise ermittelten Menge Natrium, die zur Absättigung der Fettss. erforderlich ist, ziehen sie für jedes Atom Natrium ein Atom Wasserstoff ab. Das heifst, man rechnet das Atomgewicht von Natrium zu 22 und addiert die so gefundene Zahl zum Gewicht der Fettss.; daraus findet man leicht das mittlere Molekulargewicht der Fettss. — 2. Gesamtalkali

wird, wie gewöhnlich, durch Zurücktitrieren der für die Zerlegung der Seife im Überschufs verwandten S. bestimmt und auf NaOH berechnet. — 3. Alkali, nicht an Fettss. gebunden, wird durch Subtraktion des an Fettss. gebundenen Alkalis vom Gesamtalkali gefunden. Dadurch erfährt man die Quantität der in der Seife vorhandenen fremden Salze, der sogen. Füllung, die man durch eine Unters. der Seifenasche oder der zur Zers. der Seife gebrauchten wss. S. näher bestimmen kann. — 4. Freies Alkali wird am besten nach WALTKE & Co. (Chem.-Ztg. **21**. 137; C. **97**. I. 776) bestimmt. — 5. Wasser kann aus der Differenz der oben angeführten Werte ermittelt werden; von einer direkten Wasserbestimmung ist abzusehen.

II. Vergleich einiger Analysenmethoden. Beim Trocknen der Seife auf 95—100° erleiden die Fettss. eine Zers., so dafs die Quantität der aus der trockenen Seife abgeschiedenen Fettss. geringer als in der ursprünglichen wird. Von den drei von den Vff. verglichenen Methoden erwies sich am zweckmäfsigsten die folgende: Aus der Mitte des Seifenstückes werden mit einem Korkbohrer einige Cylinder ausgeschnitten, die Ränder abgeschnitten, 4—5 g so rasch wie möglich in einem Becherglas abgewogen, mit 30 ccm n·H_2SO_4 übergossen und an einem warmen Ort bis zur völligen Zers. stehen gelassen. Die vollkommen klaren Fettss. werden durch Abkühlen zum Erstarren gebracht, die wss. S. durch ein Filter abgegossen, die Fettss. werden nochmals geschmolzen, mit 30 ccm W. übergossen, zum Erstarren gebracht, und das W. durch dasselbe Filter abgegossen. Dieses Waschen wird dreimal wiederholt, ohne jedoch die Fettss. zu schmelzen. Die ausgewaschenen Fettss. löst man, nach dem Trocknen über Nacht, in Ä., filtriert durch das für die Filtration der wss. S. gebrauchte Filter und wäscht mehrmals mit Ä. nach. Nach dem Abdestillieren des Ä. werden die Fettss. in einem Dampftrockenschrank 20 Stunden bei 95—100° getrocknet. Die gewogenen Fettss. werden, in 10 ccm säurefreiem A. gel., mit wss. Normallauge und Phenolphtaleïn titriert. Zur Bestimmung des Gesamtalkalis wird die von den Fettss. abfiltrierte n·H_2SO_4 samt den Waschwässern mit Normallauge titriert.

III. Prüfung der von den Vff. vorgeschlagenen Methode. Die möglichen Fehlerquellen, wie: Auflösen der Fettss. in der wss. S., mechanische Verluste, Gewichtsänderungen der Fettss. beim Trocknen, wurden von den Vffn. durch Verss. festgestellt, summiert und in Prozente auf Seife umgerechnet. Man erhält alsdann: Korrektur + 1% Fettss., Genauigkeit ± 0,12% Fettss. — Zum Schlufs machen Vf. noch einmal darauf aufmerksam, dafs die bei den üblichen Analysen gefundenen Daten nur mit Vorsicht im Betriebe angewandt werden dürfen, vielmehr jede Seifensorte eine besondere Unters. erheischt. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**. 205—7. 1/11. [Oktober.] Chem. Lab. der Fabriken A. M. SCHUKOFF, St. Petersburg.) ROTH.

Technische Chemie.

Julius Stoklasa, *Über die Analyse des Zuckerrübensamens.* Vf. nimmt für sich und NESTLER die Priorität in Anspruch gegenüber PELLET, zuerst isolierte Zuckerrübensamen analysiert zu haben. Er vergleicht PELLET's Zahlen einerseits mit den seinigen und andererseits mit den an Samenknäueln von anderen Forschern ausgeführten Unterss. und kommt zu dem Resultat, dafs PELLET nicht isolierte Samen, sondern Samenknäuel untersucht hat. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **24**. 15—19.) HAEFCKE.

Stanislaus Epstein, *Untersuchungen über das Dunkelwerden der Zuckerrübensäfte.* Die Oxydation des Rübensaftes wird nach den vorliegenden Unterss. des Vf. nicht durch Mikroorganismen, auch nicht durch direkte Einw. des Luftsauerstoffs hervorgerufen, sondern durch Enzyme als Sauerstoffüberträger. Das von BERTRAND

als Muttersubstanz des Farbstoffes angegebene Tyrosin, welches mit dem oxydierten Körper identisch sein soll, wird durch die oxydierenden Enzyme nicht verändert. Verss., den farbstoffbildenden Körper zu ermitteln, führten bisher zu keinem Resultate. (Arch. Hyg. 36. 140—44. Hyg. Inst. Prag.) PROSKAUER.

Paul Wolff, *Die Reinigung des Acetylens.* Die vorliegende Abhandlung ist im wesentlichen eine Erwiderung auf die von AHRENS und CARO im Mai 1899 auf dem Kongreſs zu Budapest über die Frage der Reinigung des Acetylens gehaltenen Vorträge, in denen über die Reinigungsverff. von FRANK, ULLMANN und das des Vf.'s berichtet wurde. Vf. stellt zunächst fest, daſs sein Verf. von den beiden Rednern durchaus nicht abfällig und keineswegs ungünstiger, als die Verff. von FRANK und ULLMANN beurteilt wurde. Auf die von AHRENS und CARO an seinem Verf. geübte Kritik näher eingehend, weist Vf. darauf hin, daſs vor allem die Frage beantwortet werden müsse, welche Ansprüche an ein gutes Reinigungsverf. zu stellen seien, wie weit die Reinigung des Acetylens nötig wäre, und welche Maximalgrenzen für die einzelnen Verunreinigungen festzusetzen seien. Das Verlangen, chemisch reines Acetylen herzustellen, sei übertrieben und mit den Erfordernissen der Praxis unvereinbar, auch sei kein Grund vorhanden, beim Acetylen strengere Forderungen zu stellen, wie beim Steinkohlengas, vielmehr glaubt er (Vf.), daſs eine Reinigung des Acetylens bis auf 0,005 Vol.-% H_2S und 0,002 Vol.-% H_3P sicher genüge.

Eine unter Berücksichtigung dieser modifizierten Forderungen an der Hand der Ausführungen von AHRENS und CARO und gestützt auf eigene Unterss. vom Vf. vorgenommene Prüfung der drei oben genannten Reinigungsverff. führte zu folgenden Schlüssen: 1. Die gute Reinigung der Acetylene hängt in erster Linie von der zweckmäſsigen Entw. ab. Wird das Acetylen in Tropf- oder Tauchapp., kurz in App., bei denen das W. zum Carbid tritt, und wo eine Erhöhung der Temperatur über 60° stattfindet, entwickelt, so ist eine gute Reinigung ausgeschlossen. — 2. Bei niedriger Temperatur wird durch das FRANK'sche, das ULLMANN'sche und des Vf.'s Verf. ein durchaus befriedigendes Resultat erreicht. Die Kosten der 3 Verff. und die daraus zuziehenden Folgerungen ergeben sich aus folgenden Zahlen:

Reinigungsmasse	Preis pro Kilogramm Pfge.	1 kg reinigt: nach AHRENS Kubikmeter	nach anderen Angaben Kubikmeter	Die Reinigung von 1 ccm C_2H_2 kostet Pfge.
WOLFF	50	18	21	2,38—2,78
FRANK	60—150	5	15	4—30
ULLMANN	60	2,3	10	6—26

(J. f. Gasbel. 42. 781—85. 11/11. Berlin.) DÜSTERBEHN.

Ferdinand Ulzer, *Zur Kenntnis der Kokosfettsäuren.* „*Palmin*" u. „*Kunerol*", zwei Handelssorten von gereinigtem Kokosöl, ergaben folgende Konstanten:

	Verseifungszahl.	Jodzahl.	REICHERT-MEISSL'sche Zahl
Palmin	259,9	9,1	8,5
Kunerol	258,8	9,2	8,3

Das mittlere Molekulargewicht der bei Bestimmung der REICHERT-MEISSL'schen Zahl abdestillierten leichtflüchtigen Fettss. wurde für Palmin zu 123,3, für Kunerol zu 121,5 gefunden, die Mengen der leichtflüchtigen Fettss. berechnen sich demnach zu 2,09, bezw. 2,02%. Vom Palmin wurden noch durch Verseifen des Fettes u. Ab-

scheiden mit verd. H_2SO_4 die in W. unl. Fettss. dargestellt und bei vermindertem Druck fraktioniert. Das mittlere Molekulargewicht der einzelnen Fraktionen berechnete sich zu 204,5, 214,5 und 217,8. Danach enthält Palmin ca. 2,32°/₀ Triglyceride leicht flüchtiger Fettss., hauptsächlich Caprons. und Capryls., und ca. 10,45°/₀ Trioleïn, während der Rest der Hauptmasse nach aus Trilaurin, Trimyristin und geringen Mengen Tricaprin besteht. Das V. von Tripalmitin im Kokosfett ist zweifelhaft. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 6. 203—4. 1/11.) Roth.

Bibliographie.

Autenrieth, W., Quantitative chemische Analyse. Gewichtsanalyse, Maſsanalyse u. physiologisch-chemische Bestimmungen. Freiburg 1899. gr. 8. XVI u. 232 SS. mit 15 Abbildungen. Mark 5,20.

Bericht über den 3. internationalen Kongreſs für angewandte Chemie. Wien 1898. Verfaſst von dem Generalsekretär des Kongresses F. Strohmer. 3 Bände. Wien 1899. gr. 8. 298, 708 u. 514 SS. Mark 24.

Boriani, L., Introduzione alla storia della Farmacia in Italia. Bologna 1899. 8. — Fascicoli 1 e 2: pg. 1—470. Mark 7.

Chesneau, G., Lois générales de la Chimie. Introduction au cours de Chimie générale professé à l'école nationale des mines. Paris 1899. gr. in-8. av. figures. Mark 6,50.

Eger, L., Die Destillationsprodukte des Erdöls in ihrer Verwendung als Leuchtöl. Leipzig 1899. gr. 8 mit 23 Tabellen. Mark 3.

Fischer, B., Lehrbuch der Chemie für Pharmazeuten. 4., vermehrte Auflage. Stuttgart 1899. gr. 8. XIV u. 649 SS. mit 105 Holzschnitten. Mark 15.

Funk, V., Arbeiten im chemischen Laboratorium landwirtschaftlicher Schulen. Leipzig 1899. gr. 8. IV u. 73 SS. Mark 1,20.

Gessmann, G. W., Die Geheimsymbole der Chemie und Medizin des Mittelalters. München 1899. gr. 8 mit 120 Tafeln. Mark 10.

Hausbrand, E., Verdampfen, Kondensieren und Kühlen. Erklärungen, Formeln u. Tabellen für den praktischen Gebrauch. Berlin 1899. 8. XVIII und 390 SS. mit 21 Holzschnitten. Leinenband. Mark 9.

Henderson, G. G., The Risks attending the use of Mineral Oil and of Acetylene. London 1899. 8. Mark 1,50.

Klockmann, F., Lehrbuch der Mineralogie für Studierende und zum Selbstunterricht. 2., umgearbeitete Auflage. Stuttgart 1899. gr. 8. XIV u. 672 SS. mit 498 Holzschnitten. Mark 15.

König, J., Die Verunreinigungen der Gewässer, deren schädliche Folgen, sowie die Reinigung von Trink- und Schmutzwasser. 2., vollständig umgearbeitete u. vermehrte Auflage. 2 Bände. Berlin 1899. gr. 8. 465 u. 523 SS. mit 7 Tafeln und 163 Holzschnitten. Mark 26.

Labbé, H., Essai des Huiles essentielles. Paris 1899. 8. av. figures. Mark 2,20.

Malvezin, F., Manuel de Pasteurisation des Vins et traitement de leurs maladies. Avec préface par G. Jacquemin. Bordeaux 1899. 4. av. 11 planches coloriées et 98 figures. Mark 6,50.

Marescalchi, A., Il Vino davanti alla chimica, alla legge ed all'igiene, aggiunte lecite ed illecite. Casale 1899. 12. XV e 347 pg. Mark 4,50.

Medicus, L., Praktikum für Pharmazeuten. Analytische Übungen und Präparate, im Anschluſs an die „Einleitung in die chemische Analyse" zusammengestellt. Tübingen 1899. gr. 8. XIV und 373 SS. Mark 5.

Monographien aus der Geschichte der Chemie, herausgegeben von G. W. A. KAHLBAUM. (In zwanglosen Heften.) Heft III—V. Leipzig 1899—1900. 8 mit 2 Bildnissen. Jedes Heft Mark 6.

Heft III: **Söderbaum, H. G.**, BERZELIUS' Werden und Wachsen 1779—1821. XII u. 228 SS. mit 1 Bildn. — Heft IV: **Kahlbaum, G. W. A.**, u. **Schaer, E.**, C. F. SCHÖNBEIN, 1799—1868. XIX und 230 SS. mit 1 Bildn. — Heft V: **Liebig, J. v.**, u. **Schönbein, C. F.**, Briefwechsel, 1853—68, herausgegeben von **G. W. A. Kahlbaum** und **E. Thon**. XXI u. 278 SS.

Munoz del Castillo, J., Ensayo acerca de la significacion de las leyes de Dulong y PETIT, MENDELEEFF y ZENGER. Madrid 1899. fol. 28 pg. av. 3 planches et 6 figures. Mark 2.

Niewenglowski, R. G., Chimie des manipulations photographiques. 2 parties (photocopies positives; phototype négatif). Paris 1899. 8. 168 et 200 pg. Chaque partie Mark 2,20.

Nicholson, H. H., and **Avery, S.**, Laboratory Exercises, with outlines for the study of Chemistry. New-York 1899. 8. VI and 134 pg. cloth. Mark 3.

Obach, E., Die Guttapercha. Mit einem Vorwort von K. SCHUMANN. Dresden 1899. gr. 8 mit 16 Tafeln und Abbildungen. Mark 6.

Paracelsus. — **Sudhoff, K.**, Versuch einer Kritik der Echtheit der Paracelsischen Schriften. Teil II: Paracelsus-Handschriften, gesammelt u. besprochen. 2. Hälfte. Berlin 1899. gr. 8. SS. VII und 433—815. Mark 10.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1894—99. 722 u. 822 SS. Mark 40.

Parry, E. J., Chemistry of Essential Oils and artificial Parfumes. London 1899. 8. 400 pg. whit illustrations. cloth. Mark 13.

Ragosin, V. J., Die rationelle Destillation und Verarbeitung von Erdölen verschiedener Proveniens. Autorisierte Übersetzung von S. AISINMAN. Leipzig 1899. 8. Mark 1.

Robert, H. P. J. B., Etude chimique et thérapeutique sur l'Acide picrique. Montpellier 1899. 8. 160 pg. Mark 5.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. AHRENS. Band IV: Heft 9: **Scholtz, M.**, Der Einfluſs der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen. Stuttgart 1899. gr. 8. SS. 363—406. Mark 1,20.

Schroeder van der Kolk, J. L. C., Tabellen zur mikroskopischen Krystallbestimmung der Mineralien nach ihrem Brechungsindex. Wiesbaden 1899. gr. 8. 48 SS. mit 1 Tafel. Mark 2.

Sorel, E., Destillation et rectification industrielles. Paris 1899. 8. 411 pg.

Spennrath, J., Die Chemie in Industrie, Handwerk u. Gewerbe. 3. Auflage. Aachen 1899. 8. VI und 233 SS. Mark 3,60.

Waldheim, M. v., Pharmazeutisches Lexikon. Ein Hilfs- und Nachschlagebuch für Apotheker, Ärzte, Chemiker und Naturkenner. 1. Hälfte. Wien 1899. gr. 8. 480 SS. Mark 5.

Wiechert, E., Grundlagen der Elektrodynamik. (Leipzig, Festschr. Enthüll. GAUSS-WEBER-Denkm.) 1899. gr. 8. 112 SS. Mark 5.

Schluſs der Redaktion: den 4. Dez. 1899.

REGISTER.

70. Jahrgang (5. Folge. 3. Jahrgang) 1899 II.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein □ Buch.

I. Autoren-Register.

Abba (F.), Orlandi (E.), u. Rondelli (A.), Filtrationskraft d. Bodens 131.
Abderhalden (E.), Wachstumsgeschwindigkeit d. Säuglings zur Zus. d. Milch 262. — Zus. d. Asche d. Säuglings. 262. — Zurechtstellung 394.
Abegg, Komplexe Salze 469.
Abegg (R.), Theorie d. photographischen Entwickelung 275. — Verhältnis anorg. u. organ. Chemie [687].
Abegg (R.) u. Bodländer (G.), Elektroaffinität 84.
Abegg (R.) u. Herzog (C.), Sensibilationsverss. mit metallischem Silber 275.
Abegg (R.) u. Seitz (W.), Dielektrizitätskonstanten und Aggregatzustandsänderungen von Alkoholen bis zu tiefsten Temperaturen 242.
Abegg (R.) u. Seitz (W.), Das dielektrische Verh. einer krystallinischen Fl. 469.
Abel (J. J.), Der blutdruckerregende Bestandteil d. Nebenniere 882.
Abelous (E.) u. Gérard (E.), Ggw. eines löslichen, die Nitrate reduzierenden Fermentes im tierischen Organismus 344. 445.
Abraham (H.) u. Marmier (L.), App. zur Erzeugung v. Ozon 80*.
Abt (A.), Die magnetischen Eigenschaften d. Hämatits 568.
Ach (F.), siehe: Fischer (E.).
v. Adelson (H.), Malztrommel 1075*.
Adie (R. H.), Rkk. zwischen Schwefels. u. d. Elementen 8.
Adler (L.) u. Arnheim (S. J.), Abfallstoffe unschädlich machen 786*.
Affeltranger (R.), siehe: Zweifel.
d'Aguiar (A.), s.: Ferreira da Silva (A. J.).
Ahlberg (K.), Farmaceutisk Teknik [850].
Ahrens (F. B.), Staphisagroin, ein neues Alkaloid 128. — Staphisagroin u. Staphisagroidin 210. — Schlesiens chem. Industrie [350]. — Ursache d. Erhitzung u. Chlorentwickelung v. Acetylenchlorkalkreinigungsmasse 596. — Das Acetylen in der Technik [797]. — Sammlung chem. u. chem.-technische Vorträge. Bd. IV. Heft 5 u. 6. [797]. — Bd. IV, Heft 7 u. 8 [811]. — Heft 9 [1144].
Aignan (A.) u. Dugas (E.), Best. der Löslichkeitskoëffizierten v. Fll. 954.
Aimé (G.), De l'influence de la pression sur les Actions chimiques [796].
Aisinman (S.), siehe: Ragosin (V. J.).
Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke, Aktiengesellschaft, Sammlerelektrode 799*.
Aktiebolaget Separator, Schlamm u. Fl. 1007*.
Aktiebolaget Promotor, Aufschneiden, Ausnehmen u. Köpfen v. Fischen 1074*.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Darst. β-Oxykumarinderivv. 408*. — Darst. v. Laktyl-p-amidophenoxylacetamid 462*. — Darst. v. Aposafraninsulfoss. 504*. — Darst. v. Gelatinereliefbildern 638*. — Darst. v. Safraninen 640*. — Färben v. Haaren od. Pelzen 895*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus 1 Mol. α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfos. 922*. — Gewinnung v. α_1-α_4-Chlornitronaphtalin-α_2-sulfos. 949*. — Färben vegetabilischer

Textilstoffe mit ätzalkalischen Legg. substantiver Farbstoffe 1077*.
Aktiengesellschaft für Glasindustrie, Darst. v. Drahtglas 598*.
Aktiengesellschaft für Trebertrocknung, Verkohlen v. Holz, Torf u. dgl. 854*.
Albanese (M.), Bildg. v. 3-Methylxanthin. 705. 1109.
Albert (R.), Anreicherung d. Hefe an Zymase 915.
Albertoni (P.), u. Coronedi (G.), W. v. Monsummano 591.
Albu (A.), Lehre v. Eiweißstoffwechsel 395.
Alcock (F. H.), und Thomas (T. H.), Prüfung d. Chloralhydrats 848.
Alden (F. W.) siehe: Kremers (E.).
Alden (F. W.) u. Nolte (S.), Best des Carrons in flüchtigen Ölen 206.
v. Aldor (L.), Nachw. d. Albumosen im Harn 728.
Allessandrello (P.) s.: Andreocci (A.).
Alexander (H.), Einw. d. Acetylens auf Kupfer 749.
Alfa (J.), siehe: Weinland (R. F.).
Alker (Ch.) u. Mennessier (P.), Elektrischer Sammler 798*.
Allain-Le Canu (J.), Wrkg. d. Phenylhydrazins auf d. Alkylbromide, -chloride u. -jodide 378.
Allen (R. W.), Dampfdruck d. Camphers 115. — Maximaldruck des Naphtalindampfes 117.
Allgemeine Acetylengesellschaft O. Falbe & Borchardt, Acetylenentwickler 1005*.
Aloy (J.), Verschiedene Uranoverbb. 385.
Alpers (W. C.), Das Öl u. die Terpene aus Aralia nudicaulis 628.
Alriq (P.), Einrichtung zum Zerkleinern v. Kohle 600*.
Alt, Eberhardt u. Jaeger, Neue Apparate 2.
Alter (S. D.) u. Young (L. T.), Blitzlichtlampe 1076*.
Altmann (P.), Sterilisierung v. Trinkw. 891*.
Aluminium- und Magnesiumfabrik, Blitzlichtpulver 502*.
Alvisi (U.), Neue explosive u. detonierende Materialien 461. 548. 734. — Darst. v. Ammoniumperchlorat 813*. — Siehe: Giorgis (G.)
Ambühl (G.), Lebensmittelunterss. im Kanton St. Gallen für 1898 970.
Ameye (C.), Pasteurisieren alkoholischer u. anderer Fll. 1075*.
Ameye (M.), Destillation d. Dypnons 96.
Ampola (G.) u. Recchi (V.), Einw. v. Aminen u. Amiden auf Acenaphtenchinon 338.
d'Ancona (G.), Lotus corniculatus oder Ginestrino 590.
André (G.), Konst. d. natürl. Huminsubstanzen 32.
André (G.), Furfuralkohol 185.
André (G.), siehe: Berthelot.
Andreasch (R.), Thioharnstoffderivv. 804.
Andreocci (A.), Beziehungen zwischen optischer Isomerie u. Triboluminescenz 510. — Aktive partiell-racemische Verb. 528. — Beziehungen des Pyrrodiazols — 2,4 zum Benzol u. z. d. Ringen vom Typus d. Pyridins und v. dem d. Pyrrols 647.
Andreocci (A.), u. Allessandrello (P.), Spaltung der inaktiven isosantonigen Säure 126. 528.
Andreocci (A.), u. Mannino (V.), Sauerstoffhaltige Verbb. d. Pyrrodiazols 647.
Andres (Ph.), Rotierende Trockenzylinder 894*.
Andrlik (K.), Löslichkeit d. Eisenoxyds, d. Thonerde u. d Kiesels. bei d. Einw. v. Zuckerlsgg. auf Ätzkalk 459.
Angeli (A.), Nitroderivv. 436.
Angeli (A.) u. Angelico (F.), Aromatische Nitroderivv. 371.
Angeli (A.) u. Spica (M.), Nitrosoindole 341. 528.
Angelico (F.), siehe: Angeli (A.); s.: Spica (M.).
Anger (A), Umsatz u. Ansatz d. Aschenbestandteile, vornehmlich v. Kalk, Magnesia, Kali u. Phosphors. bei Milchkühen 1134.
Anschütz (R.), Konst. d. Tartrazins 107. — Siehe: Geisenheimer (H.).
Anschütz (R.), u. Clarke (Th.), Synthese d. Methylocitronens. aus Oxals. u. Malons. 29.
Anschütz (R.) u. Stiepel (J.), Einw. v. Ammoniak u. Ammoniakbasen auf Dichloroxalsäuremethylester u. Halborthoxalsäuremethylester 108.
Antipoff (J.), Thallium u. Markasit aus Galmeigruben 677.
Antony (U.) u. Lucchesi (A.), Best. d. Gesamtschwefels in d. fossilen Kohlen 458. — Ruthen und seine Verbb. 472. 643.
Antony (U.) u. Manasse (E.), Einw. v. Schwefligsäureanhydrid auf d. Metallsulfate 516.
Appleton (J. H.), Easy Experiments of organic. Chemistry [810].
Archbutt (L.), Maisöl 284.
Archetti (A.), Ein sehr empfindliches Reaktiv v. Caffeïn 453.
Archibald (E. H.), Die nach d. Leitfähigkeitsmethode bestimmten Ionisationskoeffizienten 7. 511. 578.
Arendt (R.), Grundzüge d. Chemie und Mineralogie [796].
v. Arlt (F.), Pseudocinchonin u. d. Verh. v. Hydrochlorcinchonin 772.
Armstrong (E. H.), Gesetze, welche die

Substitution bei d. Benzolverbb. regeln 249. — Symbiotische Gärung 1057.
Arndt (Gebrüder), Pechspritzrohr 892*.
Arndt (K.), Tension u. Molekulardispension organ. Verbb. [157]. — Siehe: v. Knorre (G.).
Arndt (M.), Best. d. Temperatur in Heizkanälen u. dgl. 551*. — Entnahme von Durchschnittsproben aus Gasgemischen 551*.
Arnheim (S. J.), siehe: Adler (L.).
v. Arnim'sche Steinkohlenwerke, Kühlraum zum trocknen Abkühlen v. Koks 160*.
Arnold (E.), Entwickelung der Elektrotechnik in Deutschland [687].
Arnold (V.), Neue Rk. zum Nachw. der Acetessigs. im Harn 146. — Spektroskopie d. Blutes 344.
Arons (L.), Direkte Verb. v. Aluminium u. Stickstoff im elektrischen Lichtbogen 643.
Arrhenius (S.), Änderungen d. Stärke schwacher Säuren durch Salzzusatz 330.
Arth (G.), Auflsg. einer Eisenanode in einer Lsg. von Natriumacetat und Essigs. 643.
Arzruni (A.), Thaddéeff (K.) u. Dannenberg (A.), Neue Minerale aus Chile 72.
Aschan (O.), Bildg. d. Adipins. aus der um 80° siedenden Naphtenfraktion des russischen Petroleumäthers 182.
Aschmann (C.), Best. der Gesamtphosphors. in d. Thomasschlacken 142.
Aston (H.), siehe: Frankland (P.).
Astra, Gesellschaft für transportable Acetylenapparate, Acetylenentwickler 1005*.
Astruc (A.), siehe: Imbert (H.).
Auden (H. A.), Perkin jr. (W. H.) und Rose (J. L.), Synthese d. Champhers. 254. 834.
Auerbach (F.), Die Begriffe, Prinzipien, Sätze, Formeln, Dimensionsformeln u. Konstanten d. Physik [687].
Auerbach (M.) u. Wolffenstein (R.), Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf tertiäre Basen 774.
Austin (M.), Doppelphosphate v. Ammonium mit Beryllium, Zink u. Kadmium 791. 1032. — Siehe: Gooch (F. A.)
Autenrieth (W.), Jod im Cuprit und Malachit 567. — Quant. chem. Analyse [1143].
Autenrieth (W.), und Wolff (K.), Trimethylenmerkaptan und Trimethylendisulfone 33. — Cyklische Disulfide und Disulfone 34.
Auwers (K.), α-Methyl-α-oxy-i-hexylessigs. 900. — Einfl. d. Natur d. Lösungsmittels auf d. kryoskopische Verh. von Phenolen 1013.
Averkamp (H.), Mefsvorrichtung für Mörtelmaschinen 599*.
Avery (S.), siehe: Nicholson (H. H.).
Avery (S.) u. Dale's (B.), Kohlenstoffgehalt d. elektrolytisch ausgeschiedenen Eisens 697.

Babucke (E.), Kohlensäureverunreinigung d. Luft in Zimmern durch Petroleumöfen 968.
Bach (J.), Gewinnung fl. Destillationsprodd. aus Holz u. Holzabfällen 502*.
Bach (R.), Behandlung sattgegerbten Leders mit Alaun 499*.
Bachmann (F.) u. Breslich (W.), Lehrbuch d. Physik u. Chemie [810].
Badische Anilin- und Sodafabrik, Darst. v. Farbstoffen aus α_1-α_3-Dinitronaphtalin 548*. —.Darst. violetter, blauer u. schwarzer, schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe 922*. — Darst. violett- bis blauschwarzer sekundärer Disazofarbstoffe aus Amidoresorcindisulfos. 924*.
Bäckström (H.), Thaumasit 75.
Baermann (A.), Darst. photographischer Mattpapiere 501*.
Baeyer (A.), Ortsbest in d. Terpenreihe 769.
Baeyer (A.) und Villiger (V,) Die erschöpfende Bromierung v. Isogeraniolen u. Ionen 769.
Bailey (E.), Hey (W. Th.) u. Cox (G. R.), Darst. v. Bleiweifs 896*.
Baley (G. H.) u. Johnston (J. H.), Analyse v. W. 224.
Baker (T. J.), Verbindungswärme von Kupfer mit Zink 1090.
Baker (T. J.) u. (T. J.) jr., Elektrolytische Abscheidung v. Messing 544.
Balbiano (L.), Oxydationsprodd. d. Camphers. 114.
Baldwin (H. B.), Die toxische Wrkg. v. Natriumfluorid 449.
Balland, Das koagulierte Gluten u. die stickstoffhaltigen Substanzen d. Mehle 566. — Zus u. Nährwert einiger Früchte 970.
Bamberger (E.), Einw. v. Diazoverbb. auf Oxime 101. — Neue Klasse v. Diazoverbb. 196. — Anhydrisierung von β-Naphtolazofarbstoffen 199. — Notizen 199. — Geschichte der Diazoniumsalze 430.
Bamberger (E.) und Tschirner (F.), Direkte Umwandlung des Anilins in Phenylhydroxylamin 190. — Dimethylanilinoxyd 291. — o-Amidodimethylanilin 293.
Bamberger (M.) und Landsiedl (A.), Überwallungsharze 779. 881.
Barnett (E. A.), Wolframalkyle 1095.
Barth, siehe: Blasius.
Barthez (A. H.), Acetylenentwickler 1006*.
Bartsch u. Mitschke, Torfstechmaschine 1005*.
Bancroft (W. D.), Ternäre Gemische 170.
Bang (J.), Histon 393.

Barbier (Ph.), Lemonal aus d. äther. Öl v. Lippia citriodora 341.
v. Barbnoff (W.), siehe: Claus (C.).
Barczewski (H.), Gärspund 501*.
Barfield (C. E.), s. Whitlock (T. C.).
Barnes (B.), siehe: Wheeler (H. L.).
Barral (E.) und Morel (A.), Darst. d. Chlorkohlensäurephenylester 288. 527.
Barth (G.), Zers. von Cement unter dem Einfl. v. Bakterien 282.
Barth (H.), Änderungen d. Lehmann'schen Methode zur Bestimmung v. Zucker im Urin 455.
Basch (K.) u. Weleminsky (F.), Ausscheidung v. Mikroorganismen durch d. thätige Milchdrüse 451.
Basse u. Selve, Plattierung von Aluminium 812*.
Basse (E.) u. Faure (G.), Darst. v. Natriumdisulfit 496*.
Bau (A.), Gärverss. mit Trehalose 130. — Krystallisierte Melibiose 526. 644.
Baubigny (H.), Best. v. Spuren v. Chlor neben vollem Brom 141. — Trennung u. Best. v. geringen Mengen Brom 141.
Baucher (F.), Verfälschung v. Scammonium mit Bleiglanz u. Stärke 532.
Bauer (A.), Zum hundertjährigen Jubiläum d. Gasflamme [687].
Bauer (E.), siehe: Haeussermann (C.).
Bauer (F.) u. Woschnagg (V. J.), Acetylenentwickler 499*.
Bauer (K.), Experimentelle Petrographie 844.
Baum (F.), Theorie d. Alkoholnarkose 65.
Baumann, Gebr., Ringofen 816*.
Baumert (G.) u. Holdefleiss (P.), Best. d. gebundenen Kohlens., bezw. des in d. Ackererde enthaltenen kohlensauren Kalkes 143.
v. Baur-Breitenfeld (H.), siehe: Busch (M.).
Baxter (G. P.), siehe: Richards (Th. W.).
Beadle (A. A.), Anw. v. Eisen als aktives Element in primären Batterien 3.
Beatty (W. A.), siehe: Kastle (J. H.).
Bechhold, Unterss an d. Klärbeckenschlamm zu Frankfurt a. M. 726.
Beck (R.), Maischbottich 1075*. — Maischeentschaler 1075*.
Beckencamp (J.), Symmetrie der Krystalle 1062.
Beckers (W.), Gewinnung v. Milchs. aus Abwässern 926*.
Beckmann (E.) u. Brüggemann (H.), Best. d. Fuselgehaltes alkoh. Fll. 731.
Beckmann (E.) u. Paul (T.), Das neubegründete Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität Leipzig [277].
Beckurts (H.), Ureïde und acidylierte Carbaminsäureester 285. — Siehe: Frerichs (G.).
Beddies (A.), Nitronitrosodüngerbakterien in Dauerform 531.
Béhal (A.), Gemischte Anhydride der Ameisens. 181. — Gemischte Anhydride acyklischer u. cyklischer SS. 1047.
Behrend (O.), Akkumulator mit Glaspulverfüllung 464*.
Behrends (C.), Kalkofen 815*.
Behrens (H.), Anleitung zur mikrochem. Analyse [810].
Beijerinck (M. W.), Glucoside u. Enzyme in d. Wurzeln einiger Spiräaarten 259.
Bellier (J.), Farbenrkk. d. Sesamöles 453. — Wein, der gleichzeitig Tannin und ein Eisenoxydulsalz enthielt 569.
Bénard (H.), siehe: Mascart (E.).
Benda (G.) u. frères, Darst. eines Gerbmaterials für chromgares Leder 813*.
Bendix, siehe: Rubner (M.).
Bendix (B.), Ein Stoffwechselvers. beim atrophischen Säugling 484.
Benedict (F. G.) u. Tower (O. F.), Anwendung von komprimiertem Sauerstoff bei der organ. Elementaranalyse und v. Natronkalk bei d. quantitativen Best. v. Kohlenoxyd 189.
Bennert (C.), Stromsammlerelektroden 799*.
Bennet jr. (J. F.), Best. von Arsen in Erzen 142.
Benni (P.), Einrichtung von Regeln des Düsenquerschnittes 597*. — Regeln des Düsenquerschnittes 812*.
Benyschek (H.), Folia digitalis purp. 626.
Benz (G.), Best. d. Trockensubstanz im Glycerin 794.
Berend (L.) und Herms (J.), Einw. von Hydrazinhydrat auf d. Acenaphtenchinon 378.
Bergl (A.), siehe: Kohl (G.).
Bergreen (R.), Schnitzeltrockenvorrichtungen 979*.
Beringer (E.), Extrahieren v. Farbstoffen aus vegetabilischen Substanzen 923*.
Berlin (R.), Rührelektrode 506.
Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktiengesellschaft, Gaskühler 1004*.
Berliner Kunstdruck- u. Verlagsanstalt, Pulverförmige Farbmassen 814*.
Bernard (R.), siehe: Gassmann (Ch.).
Bernstein (A.), Gewinnung eines aus Albumin u. Caseïn bestehenden Prod. für Backzwecke 500*.
Bernthsen (A.), Kurzes Lehrbuch d. organ. Chemie [277].
Bersch (J.), Lexikon der Metalltechnik [77]. [920].
Bersch (W.), Die moderne Chemie [810].
Berté (E.), siehe: Soldaini (A.).
Berthelot, Best. d. Schwefels in organ. Verbb. 140. — Bildg. von Alkohol und Kohlens. durch d. Gewebe d. Pflanzen 212. — Beziehungen zwischen d. Licht-

energien u. d. chem. Energien 248. — Synthese d. Phenols aus Acetylen 246. — Acetylenhydrate 246. — Synthese d. Alkohols 246. — Station de Chimie végétale de Meudon [351]. — Argon u. seine Verbb. 359. — Verb. d. Schwefelkohlenstoffs mit Wasserstoff u. Stickstoff 411. — Verb. des Stickstoffs mit Sauerstoff 412. — Doppelcyanide 469. — Gleichgew. zwischen Blaus. u. SS., gebunden an alkalische Basen 469. — Thermochemische Best. 556. — Rkk. d. Argons u. Stickstoffs mit d. Quecksilberradikalen 586. — Trimethylen 801. — Oxydations- und Hydratationserscheinungen 957. — Diamine 1102. — Eigenschaften d. Diamine 1102.
Berthelot u. André (G.), Neue Unterss. über Bildungs- und Verbrennungswärme einiger stickstoffhaltiger u. anderer Verbb. 411.
Berthelot u. Delépine, Das ammoniakalische Silbernitrat 554. — Metallderivate d. Acetylens 583.
Berthelot u. Le Chatelier, Schnelligkeit d. Explosion d. Acetylens 601.
Berthelot u. Vieille, Explosivität des mit inerten Gasen gemischten Acetylens 246.
Bertini (C.), Benzalanilacetessigester 658.
Bertolo (P.), Rk. des Santonins und der Desmotroposantonine mit Eisenchlorid 809.
Bertozzi (V.), Konst. d. Dichlor-p-kresols 648.
Bertram (P.), Färben v. Pelzen 1077*.
Bertrand (G.), Dioxyaceton 555.
Bertschinger (A.) u. Holzmann (E.), Kenntlichmachung von Kunstweinen 545
Besredka, Rolle d. Leukocyten bei der Immunisierung durch lösliche arsenige Säure 451.
Best (F.), siehe: Busch (M.).
Best (H.), siehe: Meyer (R. J.).
Betti (M.), Methylenphenylhydrazon des Camphers u. dessen desmotrope Formen 386. 808.
Bettinelli (D.), siehe: Plancher (G.).
Bevan (E. J.), siehe: Cross (C. F.).
Beveridge, siehe: Spence (H. K.).
Beylard (H.), Glätten v. Fäden mit Paraffin 895*.
Bianchi (A.), siehe: Hanzlik (V.).
Bierbrauer (K.), siehe: Rosenheim (A.).
Bigelow (S. L.), Vereinfachung v. Beckmann's Siedepunktapp. 1081.
Billitzer (J.), Affinitätsgrößen gesättigter Fettss. 821.
Billwiller (J.), siehe: Rosenthal (K. E.).
Biltz (H.), Quantitative Analyse anorgan. Substanzen [796].
Biltz (H.) u. Wienands (A.), Oxydation von Aldehydphenylhydrazonen zu α-Diketonosazonen 585.
Biltz (W.), Das kryoskopische Verh. der Alkohole 243.
Bing (J.), Schnellgerbverfahren 551*.
Binz (A.), Indigoküpen 235.
Binz (A.) und Hagenbach (A.), Die reduzierende Wrkg. elektrolytisch abgeschiedener Metalle 1086.
Binz (A.) und Rung (F.), Zinkstaubküpe 235.
Biron (E.), Hydrate d. Schwefels. 467. — Siehe: Wallach (O.).
Bischoff (C. A.), Natriummethylat und α-Bromfettsäureäthylester 246. — Natriumäthylat u. Bromfettsäureester 247. — Natriumpropylat, sowie -isopropylat u. α-Bromfettsäureester 247. — Charakteristik d. gesättigten einwertigen Alkohole gegenüber d. α-Bromfettsäureestern 361. — Natriumverbb. d. isomeren Butylalkohole u. α-Bromfettsäureester 360. — α-Bromfettsäureester u. Natriumverbb. d. Isoamyl-, Oktyl- u. Isocaprylalkohols 361.
Blaesius, Hey u. Barth, Torfmelasse 1134.
Blaise (E. E.), α-α-Dimethylglutars. 88. — Reduktion d. Cyandimethylpropionsäureesters 88. — Darst. u. Derivv. d. α-α-Dimethylglutars. 337. — Umwandlung d. α-α-Dimethylglutars. in β-β-Dimethyl-α-pyrrolidon 338. — Synthese v. Ketonss. 417. — Neue Synthesen d. Lävulins. 418. — Synthese d. γ-γ-Dimethylhexanons. 524. — Synthese der β-β-Dimethyllävulins. 524.
Blaise (E. E.) und Blanc (G.), Aminocampholene 385.
Blanc (G.), Isolauronols., Konstitution d. Camphers., d. Camphers u. seiner Derivate 829. — Konst. der Camphers. 871. — Perkin'sche Camphersäureformel 874. — Siehe: Blaise (E. E.).
Blank (O.) u. Finkenbeiner (H.), Best. v. Formaldehyd 686.
Blaser (H.), Nachw. v. Aldehyd in Äther 848.
Bleibinhaus (J.) u. Pettendorfer (A.), Imprägnierkesselanlage 499*.
Bleier (L.), Bildg. sekundärer Basen aus Äthylendiamin 195.
Bleier (O.) u. Kohn (L.), Allgemein verwendbares Verfahren der Dampfdichtebest. 737.
Blezinger (A.), Reinigungsvorrichtung für Prelldrähte 735*.
Bliesener, Gelatinekulturen im Brütschrank 917.
Bloch (C.), siehe: Werner (A.).
Bloch (E.), Kaseon 533.
Bloch (M.), siehe: Fromm (E.); siehe: Petrenko-Kritschenko (P.).

Blochmann (R.), Luft, Wasser, Licht u. Wärme [77].
Bloume (L.), Amalgamieren 812*.
Bloxam (W. P.), Die Hydrosulfide, Sulfide u. Polysulfide d. Kaliums und Natriums 173.
Blue jr. (Ch. E.), Maschine zum Pressen u. Blasen v. Glasgegenständen 598*.
Blücher (H.), Gifte u. Vergiftungen [687]. — Die Luft [920].
Blum (F.), Jodsubstanz u. Schilddrüse 671. — Jodzahl d. Eiweifskörper 850.
Blumenthal (F.), Rkk. auf Pentosen 632.
Blumer (E.) und Kölle (G.), Rkk. von neueren künstlichen Farbstoffen 795.
Blyth (A. W.), Die ultravioletten Absorptionsspektra von Albuminoiden 257. — Best. v. Bors. 403.
Bode (G.), Phylloxanthin 529. — Chlorophyll 1126.
Bodenstein (M.), Reaktionsgeschwindigkeit und falsche Gleichgewichte 331. — Einfl. d. Temperatur auf Bildg. u. Zers. von Jodwasserstoff 331. — Bildung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen 331. — Bildg. u. Zers. v. Selenwasserstoff 468. — Gasrkk. in d. chem. Kinetik 957.
Bodländer (G.), siehe: Abegg (R.).
Boehm (L. K.), Prioritätsfrage d. Calciumcarbids 1098.
Boehm (R.), Filicins. 425.
Boehm (W.), Gasselbstzünder aus Platinmohr 855*. — Platinmohrselbstzünder 856*.
Boehringer (C. F.) & Söhne, Ammoniakprobe d. Cocainum hydrochloricum nach Maclagan 321. — Darst. v. Paraxanthin 1078*.
Boehringer Sohn (C. H.), Darst. der wirksamen Masse für elektrische Sammler 1040*. — Beizen v. Wolle mit chromsauren Salzen und milchsauren Salzen 1077*.
Boeken (H. J.), Maschine zur Gewinnung v. Agavefasern 279*.
Böker (Th.), siehe: Wallach (O.).
Boekhout (F. W. J.) u. de Vries (J. J. O.), Reifungsprozefs des Edamer Käses 135.
Bölsing, Rückschlagventil für Wasserstrahlluftpumpen 506.
Bömer (A.), siehe: Mügge (O.).
Bömer (A.) u. Winter (K.), Nachw. von Sesamöl 729.
Boeris (G.), Krystallographische Unterss. einiger Anetolderivv. 415.
Börnstein (E.), Oxydation d. Anilins 100.
Boes (F.), Krystalleisdarst. 78*.
Böttcher (O.), Wert der Kalkverbb. in phosphorsäurehaltig. Düngemitteln 1133.
Böttger (H.), Transportgefäfs für Calciumcarbid 1006*.
Bogdanoff (S.), Schwefelgehalt in Pflanzen 489.
Boggio-Lera (E.), Siedetemperatur der Verbb. der allgemeinen Formel CH_3—$(CH_2)_n$—R. 509.
Boguski (J. J.), Eigenschaften von Natriumnitritlsgg. 470.
Bohlig (E.), Best. der Alkalien in Brunnenw. 790.
Bohne (M.), Acetylenentwickler 856*.
Bohon (E.), Fällung v. Sulfosalzen 983*.
Boland (G. W.), Pyocyanin 265.
de Bollemont (E. G.), Oxymethylenderivv. d. Cyanessigäther 91. — Oxymethylencyanessigsäuremethylester und einige seiner Homologen 337.
Bolling (R.), Haltbarkeit d. Hübl'schen Reagens 728.
Bolm (F.), Reinigungsapp. für den bei Verbrennungen benutzten Luft- u. Sauerstoffstrom 272.
Bolm (F.), Best. d. Kaliums als Kaliumplatinchlorid 495. — Gewichtsanalytische Zuckerbest. 686.
Bone (W. A.) u. Sprankling (C. H. G.), die symmetrische Diisopropylbernsteins. 183. — Alkylsubstituierte Bernsteinss. 610.
Bonjean (E.), Chem. Analyse d. Felsen 452.
Bonnema (A. A.), Fettgehalt der Milch zu bestimmen 322.
Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud u. Marnas, Darst. v. Baryt 814*.
Bonney (T. G.), Diamanten in Südafrika 591.
Boorsma (S. E.), Curangin 991. 1125.
Borchers (W.), Erhitzen v. Substanzen 463*.
Borchers (W.), siehe: Wüst (F.).
Boriani (L.), Introduzione alla storia della Farmacia in Italia [1143].
Bornemann (G.), Qualitative Trennung d. Antimons von Zinn 403. — Kupfer-Kadmiumtrennung 403.
Bornträger (H.), Analyse d. Siliciums 494.
Borsche (W.), Einw. von Diazobenzolchlorid auf alkal. Nitrosophenollsgg. 1114.
Bose (E.), Diffusionstheorie 748.
Bose (M.), Allmähliche Vereinigung von Knallgas 743.
Bosqui (F. L.), Practical Notes on the Cyanide Prozefs [77].
Bottazzi (F.) u. Cappelli (J.), Natrium u. Kalium in d. Erythrocyten 529. 589.
Boudouard (O.), Zers. des Kohlenoxyds 10. — Zers. d. Kohlens. 10. — Zers. d. CO in Ggw. v. Metalloxyden 244. 516. — Zers. d. CO_2 in Ggw. v. C 244. 516.
Bougault (J.), Best. des Chlors, Broms u. Jods in Gemengen 348.
Bouma (J.), Best. d. Harnindikans 274.
Bourcet (P.), Nachw. u. Best. geringer Mengen Jod in d. organ. Substanzen 227.
Bourquelot (E.), Pektine 32.

Bourquelot (E.) u. Hérissey (H.), Zus. d. Albumins d. Samen d. Johannisbrotbaumes 482. 587. 670. — Best. d. Mannose 578. — Keimung d. Johannisbrotsamens. Bildg. von Mannose durch ein lösliches Ferment 1002.
Bourseau (J. B.), Patrone zur Aufspeicherung v. unter Druck stehenden Gasen u. Fll. 1006*.
Bouveault (L.), Anw. des Tetrachlorhydrochinons zur Charakterisierung und Trennung d. fetten Säuren 336.
Bowman (H. L.), Krystallographische Notizen über Stilbenderivv. 415.
Bräutigam (W.), Solanths. 669.
Braly (L.), Zündmasse für Streichhölzchen 637*.
Brand (J.), Eisenlösende Eigenschaften d. Brauerpeches 544.
Brandl u. Scherpe, Zinkhaltige Äpfelschnitte 400.
Branner (J. C.), Bauxit v. Arkansas 74.
Brauer (A.), Extraktion v. Gerbstoff aus Leder 925*.
Braunschweigische Maschinenbauanstalt, Rühr- u. Kühlvorrichtung für Gärgefäße 1075*.
Bredig (G.) u. Winkelblech, Amphotere Elektrolyte u. innere Salze 354.
Bremer (Th.), Trockenvorrichtung 979*.
v. Brenner (J.), siehe: Prinz (A. H.).
Breslich (W.), siehe: Bachmann (F.).
Breukeleveen, siehe: Van Breukeleveen.
Brickner (W.), siehe: Wagner (G.).
Bridgesport Brass Comp., siehe: Rhind (F.).
Brieger, Das Pfeilgift d. Wakamba 1130.
Briot (A.), Vork. einer die Wrkg. d. Labs auf d. Milch verhindernden Substanz im Blute d. Tiere 213.
Brizard (L.), Doppelnitrit d. Rubidiums u. Kaliums 472.
Brjuchonenko (A.), Einfl. d. Elemente auf d. optische Aktivität des Amylradikals 181.
Bröel (H.), Darst. v. Kalksandsteinen 815*.
Bromig (H.) u. Fehr (K.), Pichmaschine 891*.
Bronstein (S.), siehe: Wedekind (E.).
Brookes (A. G.), Führungsarme an Kalenderwalzen 894*.
Brookmann, Die in Steinkohlen eingeschlossenen Gase 1064.
Brosius (A. P.), siehe: Wilson (C. L.).
Brown jr. (Th.), Best. von Antimon in Erzen 631.
Browne jr. (C. A.), Chemie des Butterfettes 444. 883. — Die Ranzidität in Butterfetten 1127.
Bruch (W.), Das biologische Verfahren zur Reinigung v. Abwässern [920]. — Filtrieren v. Schlammwässern 980*.
Brüggemann (H.), s.: Beckmann (E.).
Brühl (J. W.), Die ungesättigten u. aromatischen Verbb. 619. — Alkyldiazourethane 647. — Rolle der Medien im Lösungsvorgange 745. 956. — Siehe: Roscoe (H. E.).
Bruel Söhne, Gebrauch der Kieselfluorwasserstoffs. als Antiseptikum bei Gerberbrühen 1071.
Brugnatelli (L.), Ein alpines Vork. von Chrysoberyll 1064.
Bruhns (G.), Neuer aichungsfähiger Polarisationsapp. 408.
Brunck (F.), Verkohlung u. Gewinnung d. Nebenprodd. 1005*.
Bruni (G.), Gleichgeww. in isomorphen Mischungen 469. — Feste Lsgg. u. isomorphe Mischungen 1088.
Bruni (G.) u. Gorni (F.), Feste Lsgg. u. isomorphe Mischungen von Verbb. mit offener Kette 4. 329. — Physikalisches Gleichgew. in Gemischen isomorpher Substanzen 956.
v. Brunn (M.), Formaldehyddesinfektion 62.
Brunn (T. E.), Kälteerzeugung durch Verdunstung 551*.
Brunnengräber (Ch.), Arzneimittelträger 798*.
Bruns (H.), siehe: Levy (E.).
Burylants (G.) u. Druyts (H.), Best. d. Stärke in Hefe 155.
de Bruyn (C. A. L.), Explodierbarkeit d. reinen Kaliumchlorats 358. — Demonstration d. relativen Stärke d. Säuren 862. — Das freie Hydrazin 930. — Siehe: Van Ekenstein (W. A.).
de Bruyn (C. A. L.) u. Steger (A.), Einfl. d. W. auf die Bildungsgeschwindigkeit der gewöhnlichen Äther 861.
de Bruyn (C. A. L.) u. Van Ekenstein (W. A.), Bereitung d. Formose 863.
Bryant (E. G.), Einw. von metallischem Magnesium auf W. 1094.
Buch u. Landauer, Einbad-Schwarzfärbeverfahren 280*.
Buchholz (J.), Eisauflagerboden f. Kühlräume 786*.
Buchner (E.) u. Rapp (R.), Alkoholische Gärung ohne Hefezellen 446.
Buchwald (J.), Ingwer 404.
Budde (C. C. L. G.) u. Schon (C. V.), Best. d. Stickstoffs in organ. Substanzen 492.
Buddëus (W.), Fällung von Zink durch Schwefelwasserstoff 983*.
Bueb (J.) u. Dessauer Zuckerraffinerie-Gesellschaft, Verf. aus cyanhaltigen Gasen Blaus. zu gewinnen 1079*.
Bücheler (M.) u. Légier (E.), Traité de la fabrication de l'Acool [810].
Büker (H.), Trockenvorrichtung 1039*.
Bülow (C.), p-Nitranilinazobenzoylaceton 940.

Bülow (C.) u. Schlesinger (A.), Darst. v. Isopyrazolderivv. aus [b-Anilinazo]-diacetbernsteinsäureester 1111.
Buenzod (J.), siehe: Graebe (C.).
Bütschli (O.), Löslichkeit des Schwefels in W. u. Glycerin 85.
Büttner (W.), Wägung in Glasgefäfsen 568.
Bufalini (G.), Trattato di Farmacologia [596].
Bullnheimer (F.) u. Seitz (E.), Kupferoxydalkalitartrate 702.
Bumcke (G.) und Wolffenstein (R.), Cellulose 752.
v. Bunge (G.), Zus. d. Knorpels vom Haifisch 838.
Burbury (S. H.), On the Kinetic, Theory of Gases [687].
Burger (H. J.), Lithographische Laviertusche 501*.
Busch (M.), Unterss. in der Biazolreihe 375. 657.
Busch (M.), Einw. v. Ammoniak u. Anilin auf Phenylmethylthiobiazolindisulfid 660. — Phenyldithiocarbazins. u. Benzoylchlorid 660. — Einw. v. Hydrazin auf Thiocarbanilid 1051.
Busch (M.) und v. Baur-Breitenfeld (H.), p-Tolyldithiobiazolenthiol 659.
Busch (M.) u. Best (F.), o-Anisyl-, α- u. β-Naphtyldithiocarbazins. u. Derivv. ders. 661.
Busch (M.) u. Hartmann (L.), Triazine aus o-Aminoazoverbb. 1114.
Busch (M.) u. Lingenbrink (E.), Biazoline aus p-Tolyldithiocarbazins. u. deren Ester 661. — Hydrazone u. Dithiokohlensäureester 914.
Busch (M.) u. Münker (H.), o-Tolyl-, α- u. β-Naphtyldithiobiazolonthiol 660.
Busch (M.) u. Stern (A.), Einw. v. Ketonen auf Phenyldithiocarbazins. 662. — Biazolbildg. bei der Phenylcarbazins. u. d. Phenylthiocarbazins. 663.
Busch (M.) u. Stramer (W.), Phenyldithiobiazolonthiol 657.
Busch (M.) u. Wolff (J.), Kondensationsprodd. d. Phenyldithiobiazolonsulfamins mit Aldehyden u. Ketonen 658. – Einw. v. Aminbasen auf Phenyldithiobiazolondisulfid 658.
Busch (M) u. Ziegele (E.), Thiobiazoldithiol 977. — Methyldithiobiazolonthiol 378.
Buschius (C.) & Co., Entziehung v. W. aus Gips 598*.

de Caluwe (P.), Fälschungen der Nahrungsmittel in Belgien 487.
Calzolari (F.), siehe: Garelli (F.).
Camerer (W.) u. Söldner, Analyse d. menschlichen Urins 495.
Campbell (Ch. H.), Acetylenentwickler 855*.
Campbell (E. D.), siehe: Hess (W. H.).
Campbell (G.), siehe: Osborne (Th.).
Cappelli (J.), siehe Bottazzi (F.).
Carette (H.), Methylnonylketon 822.
Carlinfanti (E.), Derivv. d. Pinakolins 418.
Caro (H.), Oxydation aromatischer Amine 190.
Caro (N.), Reinigung d. Acetylens 64[illegible]
Carpenter (H. C. H.) u. Perkin jr. (W. H.), Einw. v. Äthylendibromid u. Trimethylendibromid auf d. Natriumsalze d. Cyanessigsäureäthylesters 36. 824.
Carulla (F. J. R.), Bors. in Seifen 235.
Carveth (H. R.), Zus. v. gemischten Dämpfen 169.
Carveth (H. R.), p-Anisaldoxime 1015.
Caspari (W.), Bedeutung d. Milcheiweifses für d. Fleischbildg. 216. — Quelle d. Milchfettes 483.
Caspari (W. A.), Elektrolytische Gasentwickelung 953.
Cassella (L.) & Co., Darst. v. Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfos. 328*. — Darst. v. Homologen d. Phloroglucins 503*. — Polyazofarbstoffe aus γ-Amidonaphtolsulfos. 638*. — Farbstoffe aus Amidophenolen und Chlorschwefel 639*. — Darst. eines schwarzen Baumwollfarbstoffes aus Oxydinitrodiphenylamin 896*. — Darst. eines schwarzen Baumwollfarbstoffes 921*. — Darst. v. Polyazofarbstoffen aus γ-Amidonaphtolsulfos. 924*.
Castillo (M. del), Ensayo acerca de la significacion de las leyes de Dulong y Petit etc. 1144.
Cauchy (A.), Oeuvres complètes [810].
Cauro (J.), La liquéfaction des Gaz [796].
Causse (X.), De la constitution des Alcaloïdes végétaux [811].
Cazalis (F.), Traité pratique de l'art de faire de Vin [796].
Cecchi-Mengarini (E.), Unterss. über einige italienische Erdöle 547.
Cedivoda (F.), siehe: Dietz (H.).
Centnerszwer (M.), Schmelzpunkte v. Gemengen optischer Antipoden 742.
Cerniasse (L.), siehe: Girard (C.).
Cerpaux (J.) und Wilbaux (A.), Galvanische Batterie 80*.
Chancel (F.), Aschen- u. Cellulosegehalt v. Posidonia caulini 529.
Chapelle, Gewichtsanalytische Best. d. reduzierenden Zucker 1034.
Chapelle (Ph.), siehe: Meillère (G.).
Chapin (E. S.), siehe: Noyes (A. A.).
Chapman (D. L.), Allotrope Modifikationen d. Phosphors 359.
Chapman (D. L.) u. Lidbury (F. A.), Nichtexistenz d. Phosphorsuboxyds 1041.

Chapman (E. M.), siehe: Lapworth (A.).
Charabot (E.), Isomerisation d. Linalools. 206. — Entwickelung des Bergamottöls 1126.
Charabot (E.), Dupont (J.) u. Pillet (L.), Les Huiles essentielles [979].
Charbot (E.) u. March, Einw. v. Silbernitrat auf d. Fettss. d. Baumwollensamenöls 235.
Charitschkow (K.), Zus. d. Naphta v. Grosnaja 920.
Charitschkow (K. W.), Heptane d. Grosnyschen Naphta 474.
Charon (E.), Crotonaldehyd 88.
Chatanay (G.), Sicherheitsapp. an Wasserluftpumpen 82.
Chattaway (F. D.) u. Orton (K. J. P.), Substituierte Stickstoffchloride 191. 1050.
Chemische Fabrik auf Aktien, Positivlichtpauspapier 501*. — Desinfektion mittels Formaldehyds 797*. — Darst. in W. unlöslicher Gelatinekörper 895*.
Chemische Fabrik Flörsheim H. Nördlinger, Darst. formaldehydhaltiger Massen 78*.
Chemische Fabrik v. Hayden, Darst. v. wasserlöslichen Quecksilber 159*. — Darst. v. wasserlöslichem Silberhalogensalzen 497*. — Darst. v. Oxyphenylguanidinen 950*.
Chemische Fabrik F. Hoffmann, La Roche & Co., Asterol 538.
Chemische Fabrik Dr. H. Nördlinger, Prod. aus Ricinusöl 856*.
Chemische Fabrik Pfersee-Augsburg, Dr. v. Rad, Verbb. d. Albumine mit Schwermetallen 600*. — Darst. v. Verbb. d. Caseïns mit Arsen 826*.
Chemische Fabrik vormals Sandoz, Überführung v. Oxy- u. Sulfooxyindophenolthiosulfoss. in d. Chromlacke v. Thiazinfarbstoffen 640*.
Chemisch-elektrische Fabrik „Prometheus", Elektrische Widerstände 799.
Chemische Thermo-Industrie, Darst. v. Kohlen für elektrische Zwecke 79*. — Darst. feuerfester Gegenstände 1004*.
Chercheffsky (N.), Elektrischer App. zur Best. d. Schmelzpunktes v. Fetten 452.
Chesneau (G.), Wrkg. d. Stickstoffoxyds auf d. Salze d. Chromoxyduls 360. — Lois générales de la Chimie 1143.
Chevalett (F.), Best. d. Kohlens. in Ammoniakwässern 847.
de Cillis (E.), La densità dei mosti, dei vini e degli spiriti [157].
Cimmino (R.), Steigerung d. Empfindlichkeit d. Salpetersäurerk. 791.
Cioci (A.), Sulfocyandoppelsalze d. Vanadins mit Alkalimetallen 414.
Claassen (H.), Geaichte Saccharimeter 139.
Claafsen & Co., Filter 980.
Claisen (L.), Kondensierende Wrkg. d. Cyankaliums auf Aldehyde u. auf Gemische v. Aldehyden u. Ketonen 30.
Clark (J. F.), Elektrolytische Dissociation u. Giftwrkg. 410.
Clarke (Ch. H.) u. Smith (E. F.), Elektrolytische Oxydation der Bernsteinsäure 1099.
Clarke (F. W.), Konst. d. Turmalins 787. — siehe: Hillebrand (W. F.).
Clarke (F. W.) u. Darton (N. H.), Wasserreicher Glimmer v. New-Jersey 71.
Clarke (F. W.) u. Steiger (G.), Pectolith, Pyrophyllit, Galmei u. Analcim 840.
Clarke (Th.), β-Heptylamin 1101. — Siehe: Anschütz (R.).
Claudius (M.), Anw. gewöhnlicher Pflanzenfarbstoffe in d. mikroskopischen Färbungstechnik 538.
Claus (C.), v. Barbnoff (W.) u. Hild (E.), Gewinnung v. schwefliger Säure aus Calciumsulfat 800*.
Clausen (G. A.) u. Krüger (W. J. N.), Karburator 855*.
Clauser (R.), Neuerungen in d. Indigoanalyse 978.
Claufs (E. F. H.), Kontinuierliche Erzeugung v. Wassergas 600*. 854*.
Clayton (E. G.), Bors. in Milch 219.
Clemens (P.), Diazorkk. d. Harns 1028.
Clerc (L. P.), La Chimie du photographe [351]. [687]. — La Photographie des couleurs [687].
Cloëtta (M.), Die Genese d. Eiweifskörper bei d. Albuminurie 267.
Clouth (F.), Gummi, Guttapercha u. Balata [77].
Clowes (F.), Treatise on practical chemistry and qualitative Analysis [277].
Clowes (G. A. H.) u. Tollens (B.), Analytische Methode zur Nachweisung u. Best. v. Formaldehyd 1035.
Cobleigh (W. M.), siehe: Traphagen (F. W.).
Cockburn (G. B.), Fencholenss. 115.
Coehn (A.), Wasserstoffentwickelung 355.
Coehn (A.) u. Salomon (E.), Trennung d. Kobalts v. Nickel 80*.
Cohen (E.), Meteoreisenstudien 271. 592. — Meteoreisen v. Quesa 402. — Elektrische Reaktionsgeschwindigkeit 465.
Cohen (J. B.) u. Dakin (H. D.), Einw. v. Brom auf organ. Verbb. bei Ggw. d. Paares 648.
Cohen (J. B.) u. Skirrow (F. W.), Einw. v. Chlorschwefel auf Kohlenwasserstoffe 648.
Cohn (G.), Acetylleukomethylenblau 442. — Darst. von Acetylleukomethylenblau u. -äthylenblau 503*. — o-Aminophenetidin 710. — Phenacetin 960. — Salicylanilidacets. u. ihre Derivv. 1113.

Cohn (L.), Die Säuren d. Rindergalle u. die Säuren d. Menschengalle [920].
Cohn (R.), Zuckerbildung aus Eiweifs 562.
Cohen (B.), Maschine zum Schlichten 550*.
Colburn (H. J.) u. Owens (M. J.), Glasblasmaschine 816*.
Collie (J. N.) u. Tickle (Th.), Salze d. Dimethylpyrons 185. 370.
Colman (J.), siehe: Gabriel (S.).
Colson (A.), Das bei niederer Temperatur reduzierte Kupfer 176.
„Columbus“ Elektrizitätsgesellschaft, Verschlufs für galvan. Elemente 799*.
Comanducci (E.), siehe: Manuelli (C.).
Conradi (H.), Toxinbildg. bei den Milzbrandbakterien 265.
Conrady (A.), Strychninum nitricum natrio-salicylicum 626.
Conroy (J. T.), Der Raschen-Prozefs für d. Darst. v. Cyanid 233.
Conzetti (A.), siehe: Meyer (R.).
Cooper (W. J.), s.: Wanklin (J. A.).
Cooper-Coles (S.), Elektrolytische Abscheidung v. Palladium 176.
Cop, siehe: Zimmer.
Copaux (H.), Nichtexistenz d. Monoäthylborats 700.
de Coppet (L. C.), Antwort zu Notiz v. A. Dahms 608.
Corneille (F.), siehe: Lebrun (G.).
Cornu (Ch.), Die oxydierenden Fermente d. Weinstockes 1058.
Coronedi (G.), siehe: Albertoni (P.).
Cotton (S.), Einw. d. Wasserstoffsuperoxyds auf Harn 722.
Coulsen (W. A.), Acetylenentwickler 498*.
Coupin (H.), Les Diastases ou Ferments solubles [687].
Coutière (H.), Poissons venimeux et Poissons vénéneux [687].
Cox (G. R.), siehe: Bailey (E.).
Cramer (E.), Beschickungskasten für Schachtöfen 1074*.
Craveri (G.), Ersetzung d. Phosphors in der Fabrikation der Zündhölzer mittels Persulfocyans. 461.
Cremer (M.), Fettbildg. aus Eiweifs 445. — Hefeprefssaft 447.
Crispo (D.), Schnelle Best. d. Stärke 851. — Best. d. Stärke in Hefen 852.
Crofts (J. M.), siehe: Morrell (R. S.).
Cronquist (W.), Vorbereitende Unters. v. Thonen 974.
Crookes (W.), Victorium 748.
Cross (C. F.), Bevan (E. J.) u. Heiberg (T.), Oxydation v. Furfural durch Wasserstoffsuperoxyd 37. 368.
Crossley (A. W.), Derivv. d. Dimethyldihydroresorcins 620.
Csaplovics (J.) und Záborszky (J.), Sättigen v. W. mit Kohlens. 891*.
Cuneo (G.), Neue Triazolinderivv. 431.
Cuniasse (L.), Einw. starker Natronlauge auf Methylacetat 975.
Cunnington (A. V.), siehe: Ruhemann (S.).
Cushman (A. S.), s.: Richards (Th. W.).
v. Czyhlarz (E.) u. Donath (J.), Ausscheidung d. Methylenblaues 266.

Daelen (R. M.), s.: Pszczolka (L.).
Daelen (R. M.) und Pszczolka (L.), Bessemerbirne 812*.
Dafert (F. W.), Bewertung d. Thomasschlackenmehles 727.
Dahl & Co., Darst. eines braunen, Baumwolle ohne Beizen anfärbenden Farbstoffes 328*. — Darst. eines schwarzen Baumwollfarbstoffes 1078*.
Dahms (A.), Erstarrung d. Gemische v. Essigs. u. W. 607.
Dakin (H. D.), siehe: Cohen (J. B.).
Dales (B.), siehe: Avery (S.).
Dambergis (A. K.), Heilquellen v. Lutraki 568.
Dames (P.), Kühlkörper 464*.
Daniel (A.) u. Pierron (P.), Verhältnis d. spez. Wärmen bei einigen gesättigten KW-stoffen 820.
Dankworth (O.), Lüftungseinrichtung 78*.
Dannemann (F.), Leitfaden f. d. Unterricht im chem. Laboratorium [920].
Dannenberg (A.), siehe: Arzruni (A.).
Danysz (J.), Konst. d. Toxine 625.
Darton (N. H.), siehe: Clarke (F. W.).
Dauber (A.), Acetylenentwickler 1074*.
Daumas (A.), Appretieren konischer Bänder 895*.
Daumer (H.), siehe: Willgerodt (C.).
Dawson (H. M.), s.: Van't Hoff (J. H.).
Dawson (H. M.) u. Williams (P.), Beurteilung d. Sättigung von Lsgg. durch Messung d. Leitfähigkeit 692.
Day (A.), siehe: Holborn (L.).
Day (W. C.), Darst. v. Asphalt aus tierischen u. vegetabilischen Materialien 223.
Debierne (A.), Eine neue radioaktive Substanz 1003. — Siehe: Urbain (G.).
Debus (H.), Genesis der Dalton'schen Atomtheorie 332.
Decker (W.) u. v. Struve (G.), Füllen u. Entleeren v. Batteriebehältern 798*.
Defacqz (E.), Wolframpentabromid 16. — Zwei Wolframchlorobromide 820.
De Forest Baldwin, s.: Gooch (F. A.).
Dehérain (P. P.), Herbstkulturen auf Stoppelfeldern 490
Deifsler (F.), Elektrolytische Darst. von Alkalipersulfat und Alkalipermanganat 1072*.
Deifsler (R.), Erhitzen v. Metallen 79*.
Dejonghe (G.), Traité théorique et pratique de la fabrication de l'Alcool et des Levures [351].

Dekker (J.), Darst. v. Soda 813*.
Delavigne (M.), Helmerich (C.) und Klüglein (A.), Konservierung v. Eiern 240*.
Delépine, siehe: Berthelot.
Delépine und Hallopeau, Oxydationswärme d. Wolframs 989.
Delépine und Rivals, Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Salicylhydramid 827.
Denich (A.), Tragbare Acetylenentwickler 498*.
Denigès (G.), Volum. Best. des Anilins durch Brom u. d. Broms durch Anilin 406. — Klinische Best. d. Harnalbuminoide 543. — Neue Klassen von organ. Quecksilberverbb. 1057.
Dennett (H. E.), Künstl. Zahn 984*.
Dennis (L. M.) und Hopkins (C. G.), Best. v. Kohlenoxyd, Methan u. Wasserstoff durch Verbrennung 139.
Deroide, Gehaltsbest. von Wasserstoffsuperoxyd 847.
Deroide (E.) und Oui, Fehlerquelle bei Unters. eiweifshaltiger Harne 570.
Desborough, siehe: Hodgkinson.
Dessauer Zucker-Raffineriegesellschaft, siehe: Bueb (J.).
Deutsche Acetylengasgesellschaft, Wasserverschlufs für Acetylenapp. 498*.
Deutsche Carbid- und Acetylengesellschaft, Darst. eines Gemisches v. Acetylen u. Kohlens. 1005*.
Devaux (H.), Spontane Asphyxie u. Bildg. von Alkohol in den tiefen Schichten d. Holzstämme 212.
Dewar (J.), Erstarrung d. Wasserstoffes 747.
Dick (A.), siehe: Miers (H. A.).
Didier (P.), Einw. v. Schwefelwasserstoff auf Silikate 70.
Dieckmann (W.), Kondensation v. Oxalester mit Estern d. Glutarsäurereihe 284. — Kondensation v. Phtalsäureester mit Glutarsäureester 652.
Diehl (L.), Filtrieren 463*.
Dienert, Ausscheidung d. Diastasen 346.
Diesener (H.), Ringofen 815*.
Dieterich (K.), Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden 541. 542. — Äther-, Anhydrid- u. Esterzahlen in der Harnanalyse 151. — Fälschungen von Sandarakharz u. Perubalsam 570.
Dieterici (C.), Beziehung zwischen osmotischer Arbeit u. osmotischem Druck 7.
Dietrich (R.), Ast- und Knotenfänger 279*.
Dietz (H.), Sichtmaschine mit kreisendem Flügelwerk 812*.
Dietz (R.), siehe: Dittenberger (W.).
Dietzel (A.), Elektrolytische Scheidung armen güldischen Silbers 544.
Dill (L.), Gewinnung von Phosphor aus freier Phosphors. mit Hilfe d. elektrischen Stromes 1072*.
Dimand (A.), Acetylenlaternen 854*.
Dirksen (H.) u. Spitta (O.), Veränderungen d. Spreew. 131.
Dithmer (L. P.), Darst. v. Rahmkonserve 500*.
Ditte (A.), Eigenschaften und Anww. d. Aluminiums 12.
Dittenberger (W.) u. Dietz (R.), Das elektrolytische Verh. d. Platin- u. Zinnchlorids 521.
Dittrich (K.), Uranylsalze 470.
Ditz (H.) u. Cedivoda (F.), Verh. des Phenols u. d. isomeren Kresole gg. Brom 849.
Divers (E.) und Hada (S.), Äthylammoniumselenit 91.
Divers (E.) u. Ogawa (M.), Äthylammoniumsulfit 91.
Dixon (H. B.), Verbrennung v. Kohle 86.
Dixon (H. B.) und Peterkin (J. D.), Einw. von Stickstoffoxyd auf Stickstoffperoxyd 86.
Dixon (H. B.) u. Russell (E. J.), Verbrennung v. Schwefelkohlenstoff 86.
Doan (M.), Index to the Literature of Thallium [920].
Dobbie (J. J.), siehe: Hartley (W. N.).
Dobbie (J. J.) und Lauder (A.), Corydalin 121. 391.
Dobers (W.), siehe: Kuberek (O.).
Dörner (F.), Antiker Wasserleitungskitt 795.
Dolezalek (F.), Theorie d. Bleiakkumulators 83.
Dollfus, siehe: Lepetit.
Donath (J.), siehe: v. Czyhlarz (E.).
Dootson (F. W.), siehe: Sell (W. J.).
Dopp (F.), Feuerfest- und Wasserdichtmachen v. Gespinnsten oder Geweben 280*.
Doré (L. G.) & Co., Karburierapp. 854*.
Dormoy (A.), Dreh- u. kippbarer Tisch für Emailauftragmaschinen 812*.
Dorp, siehe: Van Dorp.
Dougherty (G. T.), Best. d. Kohlenstoffs in Stahl u. Eisen ohne Verbrennungsapp. 846.
Doumergue (A.), Unters. v. chem. Medikamenten durch Veraschen 625.
Dreser (H.), Pharmakologisches über Aspirin 346.
Driefsen Mareeuw, siehe: Van den Driefsen Mareeuw.
Drofsbach (G. P.), Entfärbung v. Glas 598*.
Drost (P.), Nitroderivv. des o-Dinitrosobenzols 305.
Druyts (H.), siehe: Bruylants (G.).
Dshewachow (A.), s.: Ssabanejeff (A.).
Duboin und Gauthier, Reduzierende Eigenschaften d. Bors u. Aluminiums 470.

Duboin (A.), Jodgehalt d. Mineralwässer v. Royat 224.
Duchemin (R.), Acetonöle 733.
Duden (P.), Synthetische Basen der Terpen- und Camphergruppe 313. — Siehe: Knorr (L.).
Duden (P.) und Pritzkow (W.), Abkömmlinge d. Ammoniumcamphers 117. — Dicamphenpyrasin 313.
Dühring (U.), Berichtigung (gegenüber Herrn G. Kahlbaum) 740.
Dugan (Cl.), Wolframsäureester 1095.
Dugas (E.), siehe: Aignan (A.).
Duhem (P.), Une science nouvelle: la Chimie physique [351]. — Traité élementaire de la Mécanique chim. [351]. — Dissociationsdruck von H. Sainte-Claire Deville 694. — Zur Frage der falschen Gleichgeww. 744.
Dunbar u. Farnsteiner (K.), Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg 1897 486.
v. Dunin-Wasowicz u. Horowitz (J.), Chem. Unters. d. W. aus d. Stanislawaquelle 491.
Dunlap (F. L.), Einw. v. Sulfocarbanilid auf Säureanhydride 191.
Dunnington (F. P.) u. Hoggard (T.), Thermische Effekte d. Verdünnung einiger Salze 693.
Dunstan (W. R) und Goulding (E.), Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf sekundäre u. tertiäre aliphatische Amine 101. 1024. — Rkk. v. Alkyljodiden mit Hydroxylamin 618.
Dupont (J.), siehe: Charabot (E.).
Durand (A.), Ein niederes Homologes d. Citronens. 184.
Durand (L.), Huguenin & Co., Darst. v. violettblau bis grünlichblau färbenden Oxazinfarbstoffen 1007*.
Duyk, Best. d. Gehaltes v. Zimmtw. 455.
Dyer (C. S.), Das Austreiben d. Kohlens. beim Erhitzen v. Natriumdicarbonat 414.
Dzierzgowski (S.), Das krystallinische Fibrin 559.

Eakle (A. S.), Miargyrit u. Zacatecas 72.
Eastman (A. C.), Registermarken für mehrfarbige Aufnahmeraster zur Darst. farbiger Photographien 637*.
Eaton (G. O.), siehe: Storer (J. J.).
Eberhardt, siehe: Alt.
Ebert (H.), siehe: Wiedemann (E.).
Eckardt (M.), siehe: Graefe (E.).
Eckardt (W.), Ringofen 599*.
Eckhard (F.). siehe: Reverdin (F.).
Eder (J. M.), Silbersubbromid im latenten Lichtbilde 277.
Eder (J. M.) u. Valenta (E.), Spektrum d. Chlors 358. [796].
Edison (Th. A.). Trockenvorrichtung 1039*.
Edmed (F. G.), Einw. von verdünnter Salpeters. auf Oleïn- u. Elaïdins. 1099.
Edwards (G. H.), siehe: Locke (J.).
Effront (J.), Löslichkeit d. Proteosen u. Peptone in Alkohol 441. — Best. der Albumosen u. Peptone 457. — Lösende Kraft d. Pepsins 457. — Gewöhnung v. Hefe an d. Dextringärung 500*. — Best. d. Verdauungsprodd. d. Pepsins 889.
Efross (M.), siehe: Ssabanejeff (A.).
Eger (L.), Destillationsprodd. d. Erdöles in ihrer Anw. als Leuchtöl 326. 545. 734. 1071. — Die Destillationsprodd. des Erdöls [1143].
Ehrhardt (A.), Oxydieren trocknender Öle 1076*.
Ehrlich (P.) und Sachs (F.), Kondensationen v. aromatischen Nitrosoverbb. mit Methylenderivv. 708.
Eidmann (W.), Verh. chem. Verbb. in nichtwss. Lsgg. 1014.
Ekenstein, siehe: Van Ekenstein.
Elbs, Bleiakkumulatoren 356.
Elliot (G. W.), Trennen v. Kohle o. dgl. u. Waschw. 983*.
Ellon (L.) & Co., Entwickeln u. Fixieren d. latenten photographischen Bildes 1076*.
Elworthy (H. S.), Darst. reiner Kohlens. 1073*.
Emanuel (Ph.), Wächter (H.) u. Zugt (H.), Darst. einer Glanzwichse 1037*.
Emilewicz (T.), v. Kostanecki (S.) u. Tambor (J.), Synthese d. Chrysins 715.
Emmerich (R.) u. Loew (O.), Bakteriol. Enzyme 135.
Emmerling (O.), Spaltpilzgärungen 346. — Darst. einer Diaminovalerians. 902.
Engasser (E.), Acetylenentwickler 1006*.
Engel (B.), Wasserfreies Magnesiumcarbonat 985.
Engel (R.), Kupferhypophosphit 819.
Engelen, siehe: Van Engelen.
Engler (A.), siehe: Hantzsch (A.).
Englisch (E.), Wrkg. intermittierender Belichtung auf Bromsilbergelatine 276.
Epstein (S.), Borscht 1128. — Dunkelwerden der Zuckerrübensäfte 1141.
Epstein (W.), Brauner Azofarbstoff aus d. Diazoazoverb. d. m-Phenylendiamins 639*. — Brauner Azofarbstoff aus der Diazoazoverb. d. m-Toluylendiamins 639*.
Erdmann (E.), Isatos. 665.
Erdmann (H.), Anleitung zur Darst. chem. Präparate [158].
Erhardt (K. F.), Elastisch biegsame Platte 599*.
Erlenmeyer jr. (E.), Entstehung eines Oxolaktons bei d. Kondensation v. Benzaldehyd mit Brenztraubens. 93. — α-Amidoss. 294. — Zwei stereoisomere Diphenyloxäthylbasen 298. — Trennung d. Isodiphenyloxäthylamins in optisch aktive Komponenten 764.
Erlenmeyer jr. (E.) u. Halsey (J. T.), Zwei neue Synthesen d. Tyrosins 300.

Erlenmeyer jr. (E.) und Kunlin (J.), Bildg. v. Phenylacetylphenylamin durch Einw. v. Ammoniak auf Phenylbrenztraubens. 339. — Synthese des Phenylacetylphenylalanins 341.
Erlenmeyer jr. (E.) und Moebes (A.), Stereoisomere Phenylbrommilchss. 750.
Errera (G.), Einw. v. Äthoxymethylenacetessigester auf Acetondicarbons. 1018. — Einw. v. Äthoxymethylenmalonsäureester auf Acetondicarbonsäureester 1019.
Esch (W.), Darst. d. Trimethylenäthylendiamins. 366.
Euler (H.), Dissociationsgleichgew. starker Elektrolyte 697.
Eury (J.), Jodhaltiger Rettigsirup 625.
Evers (F.), Prüfung v. Storax 594
Ewen (J. M.), Darst. künstlerisch wirkender Fensterscheiben 498*.
Ewers (E.), Alkaloidbest. in Cortex Granati 795.
Ewers (E.), siehe: Troeger (J.).
Explosivstoff-Werke Spiralit, Darst. v. Pulverladungen für Patronen 463*.

Faber (F.), Sammlerbatterien 464*.
Faber (J. F.), Kupolofen mit Ölfeuerung 597*.
v. Faber (O.), u. Tollens (B.), Oxycellulose 901.
Fabian (E.), Verh. d. salzsauren Glykosamins im Tierkörper 61.
Fabrik feuerfester und säurefester Produkte, Füllung für Abdampf- und Kondensationstürme 735*.
Fabrik technischer Apparate, H. Stockheim, Absperrvorrichtung für Filter 1007*.
Fahlberg (C.), Trennnng v. o- u. p-Toluolulfos. mittels ihrer Zinksalze 503*. — o- u. p- Sulfobenzoës 928*. — Trennung d. o- u. p- Toluolsulfos. mittels ihrer Magnesiumsalze 948*.
Fahrenhorst (J.), siehe: Posner (Th.).
Fabrion (W.), Analyse d. Leims u. d. Leders 157. — Öls. 1070.
Falières (É.), Neue acidimetrische Bestimmungsmethode d. Alkaloide 406.
Falk (O.), siehe: Schulz (F. N.).
Fallot (B.), Wallnufskuchen 629.
Fanto (E.), siehe: Klages (A.). 2.
Farbenfabriken, vorm. F. Bayer u. Co., Einführung v. Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivv 327*. — Darst. eines braunen schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffes 352*. — Darst. v. Acidylphenylglycin-o-carbons. 462*. — Darst. v. Diamidodioxyanthrachinondisulfoss. 549*. — Darst. neuer Nitroderivv. d. Anthracenreihe 550*. — Darst. v. Trioxyanthrachinonsulfoss. 640*. — Erzeugung d. Thiazinfarbstoffe auf d. Faser 688.* — Abspaltung v. Sulfogruppen aus Hexaoxyanthrachinonsulfoss. 921*. — Darst. v. Tetraoxyanthrachinon 922*. — Darst. v. Anthrachinonderivv. aus Dinitroanthrachinonen 923*. — Darst. eines violetten Farbstoffes d. Anthracenreihe 924*. — Darst. v. Benzhydrylamin 948*. Darst. v. Acetyl-p-phenylendiamincarbons. 951*. — Darst. v. Halogenderivv. d. Diamidoanthrachinone 1038*. — Darst. v. m-Oxy-o-sulfobenzaldehyd 1078*.
Farbenwerk Mühlheim, Darst. blauer basischer Farbstoffe 638*.
Farbwerke, vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. eines substantiven Azofarbstoffes aus Amidonaphtodisulfosäure H. 352*. — Darst. v. Derivv. d. α-γ-Dioxypyridins 462*. — Darst. neuer, in W. löslicher, beim Kochen gelöst bleibender Eiweifsverbb. 407*. — Darst. topischer haltbarer seidenartiger Glanzeffekte auf Baumwoll- oder Leinenstoffen 550*. — Darst. schwarzer Azofarben auf d. Faser aus Diamidodimethylcarbazol u. β-Napthol 688*. — Regenerierung v. Chroms. aus Chromoxydsalzlsgg. 813*. — Überführung v. Amidooxyanthrachinonsulfoss. in Polyoxyanthrachinonsulfoss. 923*. — Darst. eines blauen beizenfärbenden Farbstoffes d. Anthracenreihe 924*. — Darst. v. Nitrobenzylanilinsulfoss. 949*. — Darst. v. Homologen d. p-Amidobenzylanilins 950*. — Darst. v. wasserlösl. Beizenfarbstoffen aus Dinitroanthrachinon 1036*. — Darst. wasserlösl. Safraninazofarbstoffe 1036*. — Erzeugung d. Tannin-, Antimon- od. d. Chromverbb. d. Chinonimidfarbstoffe auf. d. Faser 1076*.
Farnsteiner (K.), siehe: Dunbar.
Fassbender (G.), u. Grevillius (A. Y.), Einw. v. Essigsäuredämpfen auf Pflanzen 535.
de Faucheux d'Humy (P. R.), Vorrichtung zur Darst. eines gleichmäfsigen Brennstoffes aus Torf 853*.
Faugeron (E. G.), siehe: La Société anonyme des Taïenceries de Creil et Monterau.
Faure (G.), siehe: Basse (E.).
Faust (E. S.), Salamanderalkaloide 718.
v. Fedorow (E.), Konstatierung d. optischen Anomalien in Plagioklasen 786.
Fedotjew (P. P.), Der Sodaprozefs [920].
Fehr (K.), siehe: Bromig (H.).
Feist (F.) u. Molz (W.), Synthese einiger Furfuranderivv 185.
Feist (K.), siehe: Litterscheid (F.).
Feit (W.), Mafsanalytische Best. d. Quecksilbers 145.
Feldmann (F.), siehe: Fritsch (P.)
Feliciani (G.), siehe: Giorgis (G.).
Fenton (H. J. H.) u. Jackson (H.), der

krystallinische Glykolaldehyd 88. — Kondensation v. Glykolaldehyd 959.
Fermandez (R.), Der Patioprozefs 1066.
Fernberger (H. M.) u. Smith (E. F.), Elektrolyse v. Metallphosphatlsgg. 1087.
Ferrand (L.), Metallische Sulfophosphide 332.
Ferraris(E.),Verarbeitungschwefelhaltiger Bleierze 597*. — Schwingender Herd 1073*.
Ferraro (A.), Bereitung d. alkoholischen Lsg. v. Pfefferminzessenz 581.
Ferreira da Silva (A. J.) u. d'Aguiar (A.), Das Fluor in den Mineralwässern Portugals u. Spaniens 1139.
Fessel (F.), Verh. d. Broms im Tierkörper 885.
Festner (E.) u. Hoffmann (G.), Koksofen 854*.
Fichter (F.) u. Krafft (A.), Vinylessigs. 1017.
Fiehl (H.), siehe: Hartmann (E.).
Fienbarg (M. L.), Ringofen 1074*.
Filatoff (P.), siehe: Kehrmann (F.).
Finckh (H.), Drehknotenfänger 280*.
Findlay (A.), siehe: Japp (F. R.).
Finkenbeiner (H.), siehe: Blank (O.).
Finkener, Feststellung d. Temperatur, bei d. Ceresin u. Paraffin ihren Aggregatzustand ändern 633.
Finkler, Gewinnung v. Eiweifssubstanzen 891*.
Fischbach (F.), Darst. verwebbarer und verstickbarer Papierfäden 280*.
Fischer (A.), Biologie d. Bacillus faecalis alkaligenes 217.
Fischer (B.), Lehrbuch der Chemie für Pharmazeuten [1143].
Fischer (E.), Spaltung einiger racemischer Amidoss. in d. optisch aktiven Komponenten 764.
Fischer (E.) u. Ach (F.), Isomerie d. Methylharnss. 422. 903.
Fischer (F.), Jahresber. über die Fortschritte d. chem. Technologie [158]. — Lagerungsverluste u. Selbstentzündung v. Steinkohlen 238. 575. 576.
Fischer (W.), Trockenvorrichtung 463*.
Fischer (W.) u. Weber (H.), Destillationsapp. 1007*.
Fittica(F.), Jahresber. über d. Fortschritte d. Chemie [687].
Flecken (W.), Trocknen v. Superphosphat 497*.
Fleischer (S.) siehe: Honzig (K.).
Fleifsner (F.), siehe: Lippmann (E.).
Fleroff (A.), Ein histonähnlicher Körper aus Thymus 837.
Flick (C.), Raumdesinfektionsverss. mit d. Lingner'schen Desinfektionsapparat 897.
Florence (W.), Destillation d. Zinks aus seinen Legierungen 1073*.
Floret (C.), Procédés modernes de Vinification [796].
Fock (A.), Krystallographisches Verh. d. optisch aktiven Körper 749.
Foerster, Müller (E.) u. Jorre (F.), Vorgänge bei d. Elektrolyse d. Alkalichloridlsgg. 353.
Foerster (F.), Theorie d. elektrolytischen Bildg. v. Hypochlorit u. Chlorat. 1009. — Entgegnung auf d. Bemerkungen d. Herrn Wohlwill 1010.
Foertsch, Pseudoozokerit 221.
Fog (S. L.) u. Kirschner (A. G.), Darst. v. Zündhölzern 893*.
Fomin (A.), Analyse verschiedener Bronzen 495.
Foote, Leitvermögen d. γ-Methyl-γ-phenylitakons. 614. — Leitvermögen d. γ-Benzyliden-γ-phenylbrenzweins. 616.
Foote (H. N.), siehe: Penfield (S. L.).
Foote (W. M.), Ein neues, am Tombigbeeflufs gefundenes Meteoreisen 789.
Forbes (Ch. S.), Acetylenlampe 1005*.
de Forcrand, Oxydationswärme d. Natriums 173. — Oxyde d. Natriums u. chem. Funktion d. W., verglichen mit der d. Schwefelwasserstoffs 244.
Formánek (J.), Verarbeitung d. Lepidoliths 11.
Forster (M. O.), Einfl. der Substitution auf d. spez. Drehung in d. Bornylaminreihe 835. — Verh. v. Campheroxim zu Kaliumhypobromit 1119. — Derivv. d. Bornylamins 1120.
Fortey (E. C.), Einw. v. Licht u. Sauerstoff auf Dibenzylketon 665. — Siehe: Young (S.).
Fosse (R.), Konst. d. β-Dinaphtyls 438. — Einw. v. Aldehyden u. Aldehydchloriden auf β-Dinaphtyl 438. — Neue Derivv. d. β-Dinaphtyls 438.
Foster (A. R.) u. Smith (E. F.), Die Persulfate v. Rubidium, Cäsium u. Thallium 931.
Fournier (E.), Aldehydlampe mit regelbarer Gasentwickelung 463*. — Desinfektionsmittel 981*.
Fournier (H.), Diisoamylessigs. 22.
Francesconi (L.), Konst. d. Santon- u. Metasantons. u. d. Metasantonins 995.
Franchimont (A. P. N.), Plumierid 879.
Francis (F. E.), Derivv. d. Dibenzylketons 664.
Francke (K.), Demonstrationsdestillationen v. Salpeters. 575.
Franco (P.), Die Salzsublimationen der letzten Vesuveruption 491.
François (M.), Volumetrische Best. d. Anilins in Lsg. 154. — Einw. v. W. auf Ammonium- u. Kaliumquecksilberjodid 175. — Einw. v. Jodkaliumlsg. auf Merkurojodid 335. — Dissociation d. Quecksilberdiammoniumjodids 520.

Frank, Nitraginimpfung 66.
Frank (G.), Desinfektion durch Dämpfe 564.
Franke (E.), siehe: Pfeiffer (Th.).
Frankforter (G. B.) u. Glasoe (P. M.), Derivv. d. Campheroxims 209.
Frankforter (G. B.) u. Harding (E. P.), Weizen 629.
Frankforter (G. B.) u. Keller (F. H.), Narkotin u. Narceïn 390.
Frankforter (G. B.) u. Mayo (A. D.), Derivv. d. Campheroxims 209.
Frankland (P.) u. Aston (H.), Stellungsisomerie u. optische Aktivität 100.
Franklin (A. J.), siehe: Norris (J. F.).
Frécaut (J.), Analyse chimique des Sels dissous [979].
Freer (P. C.) u. Higley (G. O.), Einw. v. Metallen auf Salpeters. 8.
Frehse, Die champagnisierten Limonaden 969.
Frentz (L. H.), Darst. haltbarer Bleichmittel aus Superoxyden 1077*.
Frerichs (G.), Einw. v. alkylsulfinsauren Salzen auf Chloracetylurethane u. Chloracetylharnstoffe 285. — Einw. v. Kaliumsulfhydrat u. Kaliumrhodanat auf Chloracetylurethane u. Chloracetylharnstoffe 286. 419.
Frerichs (G.) u. Beckurts (H.), Einw. v. aromatischen Aminen auf Chloracetylurethane u. Chloracetylharnstoffe 420. — Einw. v. Phenylhydrazin auf Chloracetylharnstoffe u. Chloracetylurethan 421.
Fresenius (W.) u. Grünhut (L.), Tresterweine 1067.
Freund (A. J.), Röhrentrockner 814*.
Freund (M.), Prüfung des Stypticins 273.
Freundler (P.), La Stéréochimie [687].
Freundlich (A.), Fortleiten d. Schmelzwassers 786*.
Friedel (G.), Zeolithe 843.
Friedenthal (H.), Amylaceenverdauung im Magen d. Carnivoren 1030.
Friedenthal (H.) und Lewandowsky (M.), Verh. d. tierischen Organismus gg. fremdes Blutserum 485.
Friedländer (P.), Fortschritte d. Teerfarbenfabrikation [77]. — Darst. v. Ketocumaran u. analogen Verbb. 306.
Friedländer (S.), Best. d. Schwefels im Petroleum 406. 629.
Friedland (L.), siehe: Meyer (R.).
Friedmann, siehe: Gattermann (L.).
Friedrichs (F.), Automatische Quecksilberluftpumpe 81.
Friis (F.), Fütterungsverss. mit Schweinen 1135.
Fritsch (P.) u. Feldmann (F.), Synthese aromatischer disubstituierter Essigsäure mittels Chloral 97.
Frölich (J.), siehe: Wallach (O.).
Fromm (E.), Thioacetaldehyde 900.
Fromm (E.) u. Bloch (M.), Dithiocarbaminsäureester 646.
Fromme (J.), Datolith 220.
Frühling (R.), Wurstfärbemittel 319.
Fry (Ch.), siehe: Kerr (J. G.).
Frydmanne (J.), Kopierverfahren 893*.
Fuchs (P.), Empirische Aräometerteilungen 507.
v. Fürth (O.), siehe: Hofmeister (F.).
Fulda (H. L.), Kondensationsprodd. von o-Aldehydoss. mit Ketonen 870. — Benzoylpyridincarbonss. 877.
Funaro (A.), Analysen d. Bienenwachses 404.
Funk (R.), Löslichkeit einiger Metallnitrate 10.
Funk (V.), Arbeiten im chemischen Laboratorium landwirtschaftlicher Schulen [1143].

Gabriel (S.) u. Colman (J.), Pyrimidin 108. — Abkömmlinge des 4-Methylpyrimidins 1103.
Gadamer (J.), Senföl u. Senfspiritus 457. — Spiritus Cochleariae 532. — Das fette Öl von Tropäolum majus 669. — Die ätherischen Öle und Glucoside einiger Kressenarten 719. 993.
Gadd (W. L.), Butterunters. 848.
Gadola (A.), Guida per le ricerche chimiche sulle Sostanze alimentari [77]. — Metodo pratico per l'Analisi chimica qualitativa [351].
Gärtner (A.), Kinderspiel-Service 969.
Galitzki (N.), Einfl. d. Mediums auf die Lösungswärme v. Salzen 469.
Gansser, siehe: Lepetit.
Ganswindt (A.), Benzinersatz-Frage 232.
Garelli (F.) und Calzolari (F.), Kryoskopisches Verhalten von Substanzen, die eine ähnliche Konstitution wie das Lösungsmittel besitzen 330. 512. 953. 1087.
Garnier (E.) u. Raymond (A.), Darst. v. gummiähnlichen Massen 856*.
Garnier (L.) u. Michel (L.), Nachw. d. Nukleoalbumins im Harn 633.
Garrard (Ch. C.), Zersetzungsspannung fester u. geschmolzener Elektrolyte 857.
Garrigou (F.), Nachw. seltener Metalle in d. Mineralwässern 319.
Gartzke (G.), Schmiermittel 240*.
Garzarolli-Thurnlackh (K.), Einw. v. Säurechloriden auf Benzylidenanilin 710. — Bildg. d. α-Alkylchinolin-γ-carbonss. 718. — Einw. von Brenztraubens. auf Malons. 750. — Einw. von Benzylidenanilin auf Brenztraubens. u. ihren Äthylester 751.
de Gaspari (A.), siehe: Ponzio (G.).
Gassmann (Ch.) u. Bernard (R.), Be-

ziehungen zwischen d. Konst. d. Farbstoffe u. ihren Färbeigenschaften 237.
Gassmann (Ch.), Neue Farbstoffe 481.
Gattermann (L.), Friedmann, Knüttel, v. Küylenstjerna, Koelofsen, Schaar-Rosenberg, Tetzlaff, Tust u. Zimmer, Synthese aromatischer Thioanilide 191.
Gauthier, siehe: Duboin.
Gautier (A.), Nachw. v. Jod in der Luft 141. — Jod im Meerwasser u. im Süfswasser 224. — Vork. v. Jod in ansehnlicher Menge in allen chlorophyllhaltigen Pflanzen 482. — Änderungen d. Meerw. 680. — Darst. und Best. des Glykogens 1100.
Gautier (H.), Atomgewicht d. Bors 1042. 1092. 1093.
Gautrelet (E.), Die Egole 896.
Gawalowski (A.), Neuerungen an Laboratoriumsgerätschaften 189. — Neue Apparate 507. — Darst. v. präzipitiertem Calciumtriphosphat 516.
Gazzolo (F. H.), siehe: Jackson (C. L.).
Gebauer (F.), Walze für Appreturmaschinen 280*.
Gebek, Reinigung v. städtischen Abww. durch das Ferozon-Polaritverf. 725.
Geigy (J. R.) & Co., Baumwollfarbstoffe aus alkylsubstituierten β_1-α_4-Amidonaphtol-β_3-sulfosa. 504*. — Darst. aromatischer Paraamidoaldehyde u. ihrer Derivate 926*. — Darst. v. Farbstoffen durch Kondensation v. p-Dinitrodibenzyldisulfosäure mit primären und aromatischen Aminen 1078*.
Geisenheimer (H.) u. Anschütz (R.), Prodd. d. Einw. v. Harnstoff auf Dioxobernsteinsäureester 36.
Geisler (J. F.), Paraffin als Verfälschung v. Oleomargarine 488.
Geifsler (C.), siehe: Kost (G.).
Geitel (M.), Das Wassergas [77].
Gelm (G.), Sterilisieren mittels Formalin 596.
Georgiadès (N.), Das Laben 63. — Best. des Harzes aus Convolvulus althaeoides 543.
v. Georgievics (G.), Kondensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol 757.
Geppert (E.), Acetylenentwickler 600*.
Gérard (E.), siehe: Abelous (E.).
Gerhardt (D.), Best. d. Phosphors nach L. Reed 227.
Gerland (B. W.), Gebrauch von Hyposulfiten zur Titration 140.
Gerloff & Co., Darst. v. Stückenzucker 892*.
Gernez (D.), Die Dämpfe des Merkurijodids 245.
Gesellschaft für chemische Industrie, Abscheidung v. reinem p-Chlorbenzaldehyd aus Gemischen 408*.
Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, Der Linde'sche Laboratoriumsapp. zur Verflüssigung v. Luft 1065.
Gessmann (G. W.), Die Geheimsymbole d. Chemie und Medizin des Mittelalters [1143].
Gewerkschaft Deutscher Kaiser, Hoch- u. Cupolöfen 464*.
Gewerkschaft Roddergrube und Gruhl'sches Braunkohlen- u. Brikettwerk, Zurückhaltung des Kohlenstaubes 736*.
Gibson (H.), Zeichnen v. Vieh 1076*.
Gierts (K. H.), Pseudonukleïne 559.
Gilchrist (P. S.), Darst. v. Schwefels. in d. Ver. Staaten 232.
Gildemeister (E.) u. Hoffmann (F.), Die ätherischen Öle [596].
Gillot (H.), Raffinose als Kohlehydratnahrungsmittel 129.
Ginsburg (Z.), siehe: Ssabanejeff (A.).
Gintl jr. (W.), siehe: Gras (O.).
Giorgis (G.) u. Alvisi (U.), Natürl. und künstl. Puzzolane 490.
Giorgis (G.) und Feliciani (G.), Technische Analyse und Weichmachen des Kesselspeisewassers 458.
Girard (C.) u. Cerniasse (L.), Manuel pratique de l'analyse des Alcools [277].
Girard (J.), Best. des auf versilberte Kupfergegenstände aufgebrachten Silbers 975.
Giraud, siehe: Bonnet.
Giustiniani (E.), siehe: Matteucci (R. V.).
Gladkov (P. V.), Die Eigenschaft von Pyrit, aus Goldlösungen Gold niederzuschlagen 1066.
Gläser (M.), siehe: Kalmann (W.).
Glagla (H.), Wasserzuflufsrohr für Acetylenentwickler 600*.
Glahn (C. J.), Chem.-technisches Fabrikationsverfahren aus d. Praxis [796].
Glaser (C.), Doppelsalze von salzsaurem Nikotin mit Kadmiumchlorid 343.
Glaser (F.), Indikatoren für die Alkalimetrie 272.
Glasoe (P. M.), siehe: Frankforter (G. B.).
Glatzel, Pyknometer 2.
Glaubitz (H.), Verwertung v. Kalium- u. Natriumcarbonatlaugen 497*.
Glinka (K.), Analcim von Baku 678. — Aluminiumhydrosilikate u. Thone 1063.
Glücksmann (S.), Fleischvergiftung 265
Gnehm (R.) u. Werdenberg (H.), Sulfosäuren u. andere Derivv. d. Diphenylamins 960.
Gnezda (J.), Neue Rkk. d. Indolbasen u. d. albuminoiden Körper 320.
Goddin (E. A.), Gewinnung v. Salzen 497*.

Godlewski, Camphendibromid 807.
Göbel (Th.), Bleichromate 335.
Göckel (H.), Neue Apparate der Firma Alt, Eberhardt und Jäger 2. — Aufsatz mit Heberverschlufs für Reduktionskölbchen 506. — Die geaichten Aräometer 507
Goerisch & Co., Rotierende Verschmelzmaschine 598*.
Göttig (Ch.), Absorption des Phosphorwasserstoffs bei d. Reinigung des Acetylens 281.
Goetze (E.), Doppelte Sandfiltration für zentrale Wasserversorgung 398.
Goguel, siehe: Vèzes (M.).
Goldberg (J.), siehe: Ullmann (F.).
Golding (J.), Zucker als ein Mittel zur Fixierung von Stickstoff und zur Vermehrung des Wachstums d. Pflanzen 489.
Goldmann (F.), Identitätsrkk. für Salophen u. Heroin 145.
Goldschmidt (C.), Darst. v. Methenyl-di-o-anisidin 949.
Goldschmidt (H.), Erzeugung hoher Temperaturen 459.
Goldschmidt (H.) u. Salcher (R. M.), Aminolyse 5.
Goldschmidt (V.), Trögerit und künstl. Uranospinit 785.
Goldschmiedt (G.) und Knöpfer (G.), Kondensation von Dibenzylketon mit Benzaldehyd 865.
Gonswa (J.), siehe: Wedekind (E.).
Gooch (F. A.) u. Austin (M.), Zus. des Ammoniummagnesiumphosphats d. Analyse 974.
Gooch (F. A.) u. De Forest Baldwin, Einw. von Acetylen auf die Oxyde des Kupfers 1046.
Gooch (F. A.) u. Havens (F. S.), Verflüchtigung der Eisenchloride bei der Analyse und Trennung der Oxyde von Eisen u. Aluminium 228.
Gooch (F. A.) u. Morley (F. H.), Jodometrische Best. d. Goldes 847. 1033.
Gooch (F. A.) u. Peters (C. A.), Titration v. Oxals. durch Kaliumpermanganat 224. 595. — Best. des Tellurdioxyds in Ggw. v. Haloidsalzen 790. 885.
Goodrich (E. W.), Zentrifugalsortierer für Papierstoff 279*.
Goppelsroeder (F.), Anw. der Absorption zu analytischen Trennungen 138.
Gordin (H. M.), Einfache alkalimetrische Methode für Alkaloide 1035.
Gordin (H. M.) und Prescott (A. B.), Hydrastinhexajodid 122. — Best. des Opiums 231. 457. — Alkaloidhaltige Substanzen 890.
Gorni (F.), siehe: Bruni (G.).
Gotthelf (A. H.), siehe: Morgan (J. L. R.).
Gough (A.), App. zum Keimen u. Trocknen v. Getreide 600*.
Goulding (E.), siehe: Dunstan (W. R.).
Graebe (C.), Imine des Benzophenons u. Konst. d. Auramins 204. — Umlagerung v. 1,8- und von 1,5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosonaphtol 1122.
Graebe (C.) u. Buenzod (J.), Anilinsalze d. Phtalss. 372.
Graebe (C.) u. Keller (F.), o-Derivv. d. Benzophenonphenylimins 205.
Graebe (C.) u. Roeder (F.), Das Oxim und das Phenylhydrazon des Xanthons 205.
Graefe (E.) u. Eckardt (M.), Darst. v. Cäsium aus seinem Carbonate 925.
Graetz (L.), Die Elektrizität u. ihre Anww. [979].
Graham (Ch.), Feuerbeständige biegsame Platten aus Asbest 815*.
Grande (E.), siehe: Guareschi (J.).
Granger (A.), Keramik u. Glasfabrikation 635.
Gras (O.) u. Gintl jr. (W.), Anw. d. Kjeldahl'schen Methode d. Zerstörung organ. Substanzen 145*.
Grafsberger (R.), siehe: Schattenfroh (A.).
Green (J. R.), The soluble Ferments and Fermentation [351]. — Siehe: Ward (H. M.).
Greenish (H. G.), Introduktion to study of Makria Medica [351].
Gregor (A.), Quantitative Best. d. reduzierenden Substanzen im Harne 231.
Gregor (G.), siehe: Přibram (R.).
Gregory (H. E.), Andesit 1137.
Greshoff (M.), Tweete vervolg van het Onderzoek naar de Plantenstoffen van Nederlandsch-Indie [596].
Grevillius (A. Y.), s.: Fassbender (G.).
Griessmayer (V.), s.: Osborne (Th.).
Griffin (M. L.), Reagenzien zur Entfernung v. Kalk u. Magnesia aus W. 575.
Griggi (G.), Therapeutischer Wert der hämostatischen W. v. Pagliari in bezug auf seine chem. Zus. 592.
Grignard (V.), Methylhexenin-2, 3, 5. 180. — Methylheptenin-2, 4, 6 u. Methylheptatrien — 2, 4, 5, 6 180.
Grimaux (E.), Lavoisier (1743—94). [796].
Gripper (H.), Veränderungen v. Rüböl bei längerem Stehen 234.
Gross (R.), siehe: Meyer (R.).
Grossé (J.), Mischen der in Vakuumsapp. zu verkochenden Masse 1007*.
Grofsheim (G.), Übertragen v. Abziehbildern 1007*.
Grofsmann (J.), Natriumhydrosulfit und sein Gebrauch beim Indigofärben 236. — Neue Reihe v. Hydrosulfiten 237.
Grünhut (L.), siehe: Fresenius (W.).
Gruhl (B.), Verzieren v. Hohlglasgegenständen 984*.
Gruthölter (C. J.), Gerbverfahren 856*.

Gruzewska (S.), Krystallisation d. Blutalbumins 213.
Gschwandtner (G.), s.: Kurovszky (S.).
Guareschi (J.), Dicyandioxypyridine 118.
Guareschi (J.), u. Grande (E.), Synthesen v. Glutar- u. Trimethylenderivv. 439. — Einw. v. Hitze auf hydrierte Verbb. 440.
Guédras (M.), Fabrikation d. Glycerophosphate 626.
Günther (R. T.) u. Manley (J. J.), Das W. d. Salzsees v. Urmi 568.
Guerbeth, Einw. v Äthyl- u. Isobutylalkohol auf ihre Natriumderivv. 20. — Einw. d. Amylalkohols auf sein Natriumderivv. 20. — Direkte Umwandlung v. Acetamid in Äthylamin durch Hydrogenation 338. — Bildungsweise v. primären Aminen 623. — Umwandlung d. Amide in Amine 703.
Guichard (F.), Chlorphosphine d. aliphatischen Reihe 128.
Guichard (M.), Molybdändioxyd 1095.
Guichard (J.), Derivv. d. Succinylobernsteinsäureesters 248. — Die farbigen Salze aus Violurs. u. anderen ringförmigen Oximidoketonen 290.
Guldberg (C. M.) u. Waage (P.), Unterss. über d. chem. Affinitäten [796].
Gulewitsch (W.), Argini 121. 257. — Thymin 259. — Verh. d. Trypsins gg. einfachere chem. Verbb. 894.
Gurewitsch (A.), Einw. d. tertiären Butylchlorids auf d. zweiatomigen Phenole 757.
Gutsche (W.), Thonreiniger 160*.

Haas (M.), Elektrolytischer App. 1073*.
Haber (H.), siehe: Prinz (A. H.).
Haberland (K. R.), Best. d. Essigs. in d. essigsauren Salzen d. Handels 155.
Hada (S.), siehe Divers (E.).
Haedrich (B.), Generatorfeuerung für kontinuierliche Brennöfen 984*.
de Haën (E.), Eine radioaktive Substanz 511.
Haensel (H.), Süfsholzöl 624.
Haertel (F.), siehe: Paal (C).
Haeussermann (C.), u. Bauer (E.), Tertiäre aromatische Amine 294.
Hagemann (O.), Stoffwechsel d. Wiederkäuer 1030.
Hagenbach (A.), siehe: Binz (A.).
v. Haken (E.), Acetylenentwickler 498*.
Hall (E. H.), Beziehung zwischen Druck u. Verdampfung 1015.
Hall (L.), siehe: Kipping (F. S.).
Haller (A.), Neue Verbb. d. Dampfes mit d. Aldehyden 114.
Haller (A.) u. Müller (P. Th.), Molekularrefaktionen u. Molekulardispersionen d. Verbb. d. Camphers 116.
Haller (A.) u. Umbgrove (H.), Tetrachlordialkylbenzoylbenzoëss. und Tetrachlordialkylbenzoëss. 372.
Halliburton (W. D.), siehe: Mott (F. W.).
Halliwell (Th.), Behandeln v. Faserstoff 895*.
Hallopeau, siehe: Delépine.
Halsey (J. T.), s.: Erlenmeyer (E.), jr.
Halske, siehe: Siemens.
Hammarsten (O), Lehrbuch d. physiol. Chemie [351]. — Fibrinbildg. 562.
Hammerl (H.), Giftigkeit d. drei isomeren Kresole 968.
Hanamann (J.), Methodik d. Düngungsverss. 1132.
Hanausek (T. F.), Gegen d. Verschlechterung d. Gewürze 219.
Handelsgesellschaft Vve. L. Marty & Co., Glasformzange 159*.
Hanekop (G.), Calciumcarbidfabrikation 289.
Hanschke (G.), Chinazolinverbb. 388.
Hansmann (O. E. H.) u. Röder (E. H. Th.), Darst. v. marmoriertem Glas 160*.
Hantzsch (A.), Nachw. labiler Atomgruppierungen 4. — Isomere Salze aus Äthylnitrols. 22. — Diazokörper 303. — Einw. v. Zinkäthyl auf sogen. Nitramine u. Isonitramine 303.
Hantzsch (A.) u. Schumann (M.) Diazotierungsprozefs 301.
Hantzsch (A.), Schumann (M.), u. Engler (A.), Antidiazohydrate und primäre Nitrosamine 302.
Hantzsch (A.) u. Sebaldt (F.), Zustand wss. Ammoniak- u. Aminlsgg. 1011.
Hanuš (J.), Haselnufsöl 557.
Hanzlik (V.) u Bianchi (A.), Derivv. d. p-Toluylaldehyds 706.
Harcourt (A. V.), Best. v. gasförmigem Chloroform u. Luft in einem Gemisch beider 1140.
Harden (A.), Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Formaldehyd 248.
Hardin (W. L.), Liquefaction of Gases. [979]. — Atomgewicht d. Wolframs 1096. — Derivv. u. Atomgew. d. Palladiums 1096.
Harding (E. P.), s.: Frankforter (G. B.).
Harlay (V.), Zwei neue Rkk., welche d. peptischen u. pankreatischen Verdauungsprodd. zu unterscheiden gestatten 60. — Einw. d. W. auf d. Pepsin 528. — Einw. d. Wärme auf d. Trypsin 624.
Harms (H.), Fluorfrage der Zahn- und Knochenaschen 885.
Harnack (E.), Giftigkeit d. Heroins 451.
Harnischfeger (H.), s.: Pawling (A.).
Hartenstein (H. L.), Darst. v. Calciumcarbid 464*.
Hartleb (R.), Repräsentiert das Alinitbakterium eine selbständige Art? 1061. — Siehe: Stutzer (A.).
Hartley (E. G. T.), Zus. d. natürl. Arse-

nate u. Phosphate 787. — Siehe: Miers (H. A.).
Hartley (W. N.), Zwei wasserhaltige Kobaltoxyde 1094.
Hartley (W. N.) u. Dobbie (J. J.), Absorptionsspektra v. Isatin, Carbostyrol u. ihre Alkylderivv. 83.
Hartmann (E.) u. Fiehl (H.), Gasbehälter 160*.
Hartmann (L.), siehe: Busch (M.).
Hartwell (B. L.), s.: Wheeler (H. J.).
Harvey (A. W.), s.: Pope (W. J.).
Harz (K. E.), Lehrbuch d. anorg. Chemie u. Mineralogie [158]. — Lehrbuch der organ. Chemie [796].
Haskin (S. E.), Behandlung v. Holz mit Heifsluft 499*.
Hassack (K.), Surrogate für Seide [811].
Hauff (J.), Anw. d. Dialkylglycine des p-Phenylendiamins u. seiner Homologen als photographische Entwickler 463*.
Hausbrand (E.), Verdampfen, Kondensieren u. Kühlen [1143].
Hausmann (A.), Extractum Filicis äthereum 919.
Havens (F. S.), siehe: Gooch (F. A.).
Havens (F. S.) u. Way (A. F.), Trennung d. Eisens v. Chrom, Zirkon und Beryllium 792.
Hayward (J. W.), Darst. v. künstl. Asphalt 815*.
Haywood (J. K.), Best. v. Calcium und Magnesium in Aschen 348. — Siedepunktskurven 410. 1088.
Hebebrand (A.), Ein neuer Objektträger 790.
Heberle (J. W. R. Th.), Trennung eines Gemisches v. magnetischen u. unmagtischen Stoffen 597*.
Heckt (H.), Kunststein 1004*.
Hehner (O.) u. Skertchly (W. P.), Best. d. Pentosane 486.
Heiberg (T.), siehe: Cross (C. F.).
v. Heidenstam (W. A. G.), Darst. fester Kohle in Stücken aus Holz, Holzabfällen, Torf od. dgl. 855*.
Heinrich (R. O.), Scheidewand zwischen Elektrode u. Elektrolyt 799*.
Heitzmann (L.), Urinary Analysis and Diagnosis [920].
Helbig (D.), Elektrischer Röhrenofen 1083.
Hélier (H.), Reduktionsvermögen d. Urine 344.
Hellsing (G.), Chrisean 91.
Helmerich (C.), siehe: Delavigne (M.).
Helmes (O.), Sammlerelektroden 79*.
v. Hemmelmayr (F.), Lehrbuch d. anorg. Chemie [278].
Hempel (W.), Absorption d. Stickstoffes 172.
Henderson (G. G.), The Risks attending the use of Mineral Oil and of Acetylene [1143].
Henderson (G. G.), Orr (Th. W.) und Whitehead (R. J. G.), Einw. saurer Oxyde auf Salze v. Oxyss. 100.
Hendricks (E.), siehe: Kremers (E.).
Henckel & Cie., Darst. v. leichtlöslichem Alkalisilikat 497*.
Henning (G. F.), Darst. eines Nitrokörpers aus Hexamethylentetramin 950*.
Henrich (F.), Glutakonsäureester 701.
Henriques (R.), Zus. d. Kolophoniums 151. — Analytische Unters. v. Kautschukwaren 634. — Kautschuk und seine Quellen [811].
Henry (Ch.), Blitzlichtpulver 637*. — Blitzlichtlampe 893*.
Henry (L.), Derivv. d. Nitroäthanols 246. — Veränderlichkeit der Flüchtigkeit in der Reihe der normalen Säurechloride $C_nH_{2n+1}COCl$ 246.
Hentschel (W.), Schädlichkeit d. Chlorstickstoffdämpfe 332. — o-Tolylglycin 430.
Hentschel (W.) u. Hoffmann (P. W.), Elektrolytische Gewinnung v. Zink 981*.
Heräus (W. C.), Demonstration eines neuen Widerstandsmaterials 356. — Platinapp. zur Aschebest. 1039*.
Herberger (Th.), siehe: Werner (A.).
Herbet (F.), Manuel du culture pratique et commerciale de Caoutchouc [811].
Hering (F.), siehe: Kellner (O.).
Hering (O.), Darst. basischer Öle 240*.
Hérissey (H.), siehe: Bourquelot (E.).
Hermann (L.), Lehrbuch d. Physiologie [920].
Hermanns (H.), siehe: Zentis (F.).
Herms (J.), siehe: Berend (L.).
Herrmann (R.), Das fette Öl d. Quittensamens 443.
Herting (O.), Die brauchbaren Methoden zur Best. d. Schwefels 885.
Herz (W.), Gleichgewichtserscheinungen zwischen Manganohydroxyd u. Ammoniumsalzen 603.
Herzfeld (A.), Best. d. in zweiprozentiger Citronens. löslichen Phosphors. 1139. — Melasseentzuckerungsverfahren mittels Bariumhydroxysulfid 1066.
Herzfeld (H.), Reinigung d. städtischen Abfallwässer mittels Kalk 564. 968.
Herzfelder (A. D.), Thomasschlacke 727.
Herzig (J.), Brasilin u. Hämatoxylin 780.
Herzog (A.), Leinsame 670.
Herzog (B.), Darst. von Filterelementen 1039*.
Herzog (C.), siehe: Abegg (R.).
Herzog (W.), Kobaltverbb. d. Saccharose u. Glykose 526.
Hess (A.), Derivv. d. Pikolins 388.
Hess (W. H.), Unterscheidung d. echten Vanilleextrakts von fl. Vanillinpräparaten 621.
Hess (W. H.) u. Campell (E. D.), Best.

v. Thonerde bei Ggw. v. Eisen, Mangan, Calcium u. Magnesium 631.
Hesse (A.), Ätherisches Jasminbütenöl 994.
Hesse (O.), Solanaceenalkaloide 992. — Pseudodicotoin 993. — Rhabarberstoffe 998.
Hessler (J. C.), Alkylnalonitrile u. ihre Derivv. 703.
Heubner (O.), siehe: Rubner (M.).
Heun (G.), siehe: Stobbe (H.).
Hewitt (J. D.), Organic chemical Manipulation [687]. — Reinigung alkoholischer Fll. 1007*.
Hewitt (J. Th.) u. Pitt (A. E.), Kondensation v. Oxals. mit Resorcin 98.
Hey, siehe: Blasius.
Hey (W. Th.), siehe: Bailey (E.).
Heyl (G.), Oxydiphenylenketon und o-Phenylsalicyls. 97.
Higley (G. O.), siehe: Freer (P. C.).
Hill (A. W.), Course of experimental Chemistry [920].
Hill (H. B.) u. Torrey jr. (J.), Nitromalonsäurealdehyd 609.
Hildt (E.), siehe: Claus (C.).
Hillebrand (W. F.), Mariposit 73. — Analcim u. Augit 75. — Praktische Anleitung zur Analyse der Silikatgesteine [687]. — Melonit, Coloradoit, Petzit, Hessit 842.
Hillebrand (W. F.), Turner (H. W.) u. Clarke (F. W.), Roscoelith 222.
Hilliard (J. B.), Behandlung alkoholisch. Fll. mit Luft, Sauerstoff, Ozon 1075*.
Hillyer (H. W.), Laboratory Manual [920].
Hiltner (L.), siehe Nobbe (F.).
Hirsch (J.), Darst. eines Putzmittels 896*.
v. Hirsch (R.), Dichtebest. v. gesättigten Dämpfen u. Fll. 956.
Hirschfeld (P.), Acetylenentwickler 853*.
Hite (B. H.), Ausführung chem. Rkk. unter hohen Drucken 508.
Hittorf, Verh. d. Chroms 334.
Hlasiwetz (H.), Anleitung zur qualitativen chem. Analyse [278].
Hobbs (W. H.), Goldschmidtit 70.
Hockauf (J.), Mehlunters. 539.
Hodgkinson, Waring u. Desborough, Verss., womöglich bestimmte Legierungen v. Pt, Pd, Ca, Zn u. Mg zu erhalten 1046.
Hodgkinson (W. R.) u. Hope, Rk. zwischen Kaliumcyanid u. m-Dinitrobenzol 1110.
Hodgkinson (W. R.) u. Limpach (L.), Trennung insomerer Xylidine aus den Handelsprod. 1113.
Hödlmoser (C.), Chem. Analyse d. Meteoriten v. Zavid 492.
Hoehnel (M.), Existenz d. eisensauren Salze 1094.
Höland (R.), Zündhölzer ohne Köpfe 548.
Hönig (M.), Salpetersäurebest. im W. 1032. — Indigotrisulfosaure Salze 1052.
Hoeper (V.), Elektromotorische Wirksamkeit d. Kohlenoxydgases 3.
Höpfner (W.), Heizvorrichtung für Preßwalzen 895*.
Hoff, siehe: Van't Hoff.
Hoffmann (F.), s.: Gildemeister (E.).
Hoffmann (G.), siehe: Festner (E.).
Hoffmann (G. C.), Canadische Mineralien 74.
Hoffmann (O.), Mercerisieren v. Garnen 280*.
Hoffmann (P.), Rkk. v. Antipyrin, Pyramidon u. Verwandten 840.
Hoffmann (P. W.), s.: Hentschel (W.).
Hoffmann-La Roche (F.) & Co., Darst. v. p-Sulfophenol-Quecksilber-Ammoniumtartrat 1088*. — Darst. v. krystallisierten p-Guajakolsulfos., sowie ihren Alkali- u. Erdalkalisalzen 1079*.
Hofmann (A.), Neues Berthieritvork. in Böhmen 680.
Hofmann (K. A.), s.: Kohlschütter (V.).
Hofmeister (F.) u. v. Fürth (O.), Darst. der den Blutdruck steigernden Substanz d. Nebenniere 925*.
Hoggard (T.), s.: Dunnington (F. P.).
Hohenemser (W.) und Wolffenstein (R.), Stereochemie d. Piperidinreihe 775.
Hoitsema (C.), Stabilität v. Schießbaumwolle u. rauchschwachem Pulver 547. — Honiganalysen 794.
Holborn (L.) u. Day (A.), Thermoelektrizität einiger Metalle 466.
Holde, Wägegläschen 506.
Holde (D.), Unters. d. Mineralöle u. des Ceresins für d. zollamtliche Abfertigung 275. 634.
Holde (D.) und Pelgry (R.), Entflammbarkeit der leicht entzündlichen Destillationsprodd. d. Rohpetroleums 546.
Holdefleiſs (P.), siehe: Baumert (G.).
Holfert (P.), Thoms (H.), Mylius (E.) u. Jordan (K. F.), Schule d. Pharmazie [920].
Holleman (A. F.), Methoden, welche zwischen den belgischen u. niederländischen Versuchsstationen vereinbart sind 138. — Nitrierung d. Benzoës. u. ihrer Methyl- u. Äthylester 251.
Hollrung, Nematodenfrage 537.
Hollrung (M.), Kombination von kupferhaltigen Fungiciden mit Seifenlaugen 628.
Holm (J. Ch.), Hansen's Reinzuchtsystem in Frankreich 723.
Holm (V. H.) u. Landgren (W.), Unterlagmasse für Galvanos 893*.
Holzmann (E.), s.: Bertschinger (A.).
Honzig (K.) u. Fleischer (S.), Kondensator für Destillierblasen 78*.
Hoogewerff (S.) u. Van Dorp (W. A.), Verbb. organ. Säuren mit Schwefels. 21. — Einw. v. Methylalkohol auf d. Imide zweibasischer Säuren 864.

Hope, siehe: Hodgkinson (W. R.).
Hopkins (C. G.), Die elektrische Glühlampe als Heizquelle bei Ätherextraktionen 577. — Zus. d. Maiskorns 1134. — Siehe: Dennis (L. M.).
Hornberger (R.), Vork. d. Bariums in d. Pflanze u. im Boden 211.
Hornung (V.), siehe: Troeger (J.).
Horowitz (J.), s.: v. Dunin-Wasowicz.
ter Horst (A.), s.: Van Breukeleveen.
Houdas, Darst. d. Hederins 210.
Howard (C. C.) und Marckwald (W.), Trimethylamin 365. — Vinylamin 365. — Bistrimethylendiimin 366.
Howe (J. L.), Die Stelle der neuen Bestandteile d. Atmosphäre im periodischen System d. Elemente 578.
Howe (J. L.) u. Morrison (J. L.), Einw. eines harten W. auf gewisse Metalle 62.
Hubon (L. J. E.), Darst. v. Acetylenschwarz 896*.
Hüfner (G.), Ursprung u. Berechtigung besonderer Lehrstühle für physiologische Chemie [77].
Hüfner (G.), Bildg. d. Methämoglobins 484.
Hugershoff (A.), Darst. aromatischer Thioharnstoffe 711.
Hugot (C.), Einw. d. Natriumammoniums u. Kaliumammoniums auf d. Selen 515. 580. — Einw. v. Kaliumammonium auf Arsen 985.
Hugounenq (C.), Mineralbestandteile des neugeborenen Kindes u. das Gesetz v. Bunge 214. — Mineralische Elemente beim menschlichen Fötus 214.
Huguenin, siehe: Dürand (L.).
Humayer (B.), Mosaikbilder 984*.
Huth (F.), α-α-α'-α'-Tetramethyldipyridyl u. d. zugehörige Tetracarbons. 667.
Hviid (L. P.), Tragbarer Acetylenentwickler mit Wasserbeutel 498*.
Hyde (E.), p-Nitrophenylhydrazin 201.
Hyde (F. S.), Analyse kondensierter Kannenmilch 150. — Darst. v. graphitartigem Silicium 553.

Idris (T. H. W.), Terpenfreie Citronen- u. Pomeranzenöle 441.
Igler (P.), siehe: Kehrer (E. A.).
Ilges (R.), Ausscheidung u. Konzentration d. Fuselöls 892*. — Verteilung v. Butter 892*.
Iljin (M. D.), Hilfsbuch für praktische Übungen in d. physiol. Chemie [920].
Ilosvay v. Nagy Ilosva (L.), Bereitung ammoniakalischer Cuprolsg. mit Hydroxylamin 975.
Imbert (H.) u. Astruc (A.), Prüfung u. Titrierung d. Kakodylate 1038.
Imme jr. (C.) u. Pitlinski (P.), Acetylenentwickler 600*.
Indemans (W. G.), Unterss. v. Butter u. v. Fettsorten 495.
Industriewerke Kaiserslautern, Vanadinhaltige Glühkörper 160*.
Inwald (O.), Studien über d. Zus. u. die Eigenschaften v. Phosphatgläsern [687].
Ipatjew (W.), Allenkohlenwasserstoffe 17. — Einw. v. Natriummalonsäureester auf Dibromide 25. — Einw. v. Nitrosylchlorid auf organ. Verbb. mit einer Doppelbindung 176. — Nitrosate 178.
Ipatjew (W.) u. Kurdjumow (A.), Synthese v. gem-Methyläthylallen u. Einw. von alkohol. Alkali auf Dibrom-β-gem-methyläthyltrimethylen 19.
Ipatjew (W.) u. Ssolonina (A.), Einw. von NOCl auf Isopropyläthylen 177. — Die Nitrosate v. gem-Methyläthyläthylen u. iso-Propyläthylen 178.
Ipsen (K.), Nachw. v. Kohlenoxydblut 889.
Israelowicz (D.), Acetylenentwickler 853*.
Istrati (O.), Neue Rkk. zum Nachw. v. Aldehyden in Alkoholen 148.
Istrati (C.) u. Ostrogovich (A.), Cerin u. Friedelin 282.
Istrati (C.) u. Proca (G.), Zus. d. Braga 317.
Itallie, siehe: Van Itallie.
Ives (Ch.), Darst. einer plastischen Masse 279*.
d'Ivry (J. B. M. P. H. R.), Tragbare Kälteerzeugungsvorrichtung 736*.
Iwanow (G.), siehe: Markownikow (W.).
Iwasaki (C.), Orthoklaskrystalle 788.

Jackson (C. L.) u. Gazzolo (F. H.), Gewisse Derivv. d. asymmetrischen Trichlorbenzols 371.
Jackson (C. L.) u. Koch (W.), Einw. v. Natriumäthylat auf Tribromdinitrobenzol 188.
Jackson (C. L.) u. Phinney (J. I.), Trinitrophenylmalonsäureester 25.
Jackson (H.), siehe: Fenton (H. J. H.); — Siehe: Sell (W. J.).
Jacobj, Gesundheitsschädlichkeit d. Zinks 400.
Jacobsen (E.), Chem.-technisches Repertorium [278]. [796].
Jacoby (M.). Oxydationsfermente d. Leber 559.
Jäger (F.), Trichter mit Filterplatten 2.
Jaeger (F.), siehe: Alt.
Jagelki (W.), Camphenilon 207.
Jahn (H.), Galvanische Polarisation in d. Lsgg. der Alkalisulfate 3.
Jahoda (R.), Zus. d. Flugasche in Wassergasanlagen 288.
Jakowkin (A. A.), Hydrolyse d. Chlors 745.

James (J. H.), Eine elektrolytische Studie über Benzoin u. Benzil 869.
Jandrier (E.), Farbrkk. d. Oxycellulosen 184.
Jannasch (P.) u. Rathjen (A.), Einw. v. Äther u. Aluminiumchlorid auf aromatische Verbb. 755.
Jannasch (P.) u. Weber (H.), Aufschliefsung d. Silikate durch Borsäureanhydrid 222.
Japp (F. R.) u. Findlay (A.), Triphenyloxazolen 252. 1051. — Kondensationen v. Anhydroacetonbenzil u. seinen Homologen mit Aldehyden 806. 1051.
Japp (F. R.) u. Meldrum (A. N.), Furfuranderivv. v. Benzoïn u. Phenolen 250. 1027. — Einw. v. Benzoïn auf Phenylendiamin 251. 1027. — Umsetzung zwischen Phenanthrachinon, Acetophenon u. Ammoniak 255. 1054.
Jarry (R.), Dissociation verschiedener Ammoniakverbb. mit W. 249.
Jaubert (G. F.), L'industrie des matières colorantes azoïques [851]. — Naphtopurpurin 1058.
Javal (E. A.), Acetylenentwickler mit Regelung d. Carbidzufuhr 499*.
Javillier, Pektin d. Quitte 81.
Jean (F.), Schnellanalyse d. Alaunseesalzbäder 574. — Best. d. Schmelzpunktes v. Fetten 978.
Jeffreys (E.), Undekylamin u. Pentadekylamin u. Darst. d. höheren Amine d. aliphatischen Reihe 868.
Jellinek (S.) u. Schiffer (F.), Vergleichsunterss. d. spez. Gew., d. Trockenrückstandes und d. Eisengehaltes im Blute 721.
Jensen (H.), Denitrifikationsbakterien u. Zucker 1061.
Jerdan (D. S.). Kondensation d. Acetondicarbonsäureesters 189. 707.
v. Jeremejeff (P.), Pseudomorphosen v. grünem Kalkthongranat 675. — Pseudomorphose v. Mikroklin 675. — Pseudomorphosen v. Kupferglanz 676. — Auerbachit 676. — Pseudomorphosen v. Aragonit 677.
Jessen-Hansen (H.), Best. v. Invertzucker neben Rohrzucker 574. — Sur le dosage du sucre inverté à coté du sucre du canne [921].
Joannis (A.), Best. d. Phosphorwasserstoffs in Gasgemischen 142.
Jobben (H.), Akkumulatorenkasten 1040*.
Jörgensen (G.), Entwickelungsbedingungen u. Zus. d. Senföle 186.
Joergensen (G.), Unterss. über flüchtige Senföle 781.
Joffre (J.), Phosphate 71.
Johannsen (W.), Sur la variabilité dans l'orge [921].
v. John (C.), Zus. d. Moldavite 267.
Johnston (J. H.), siehe: Bailey (G. H.).
Jolles (A.), Gallenfarbstoffe 58. — Best. d. Ferrometerzahl im Gesamtblut u. im Serum 449. — Einw. v. Jodlegg. auf Bilirubin 780.
Jones (H. C.) u. Knight (N.), Wss. Legg. v. Doppelsalzen 602.
Jones (H. C.) u. Ota (K.), Wss. Legg. v. Doppelsalzen 353.
Jones (L. C.), Best. d. Bors. 791.
Jones (W. A.), Dicarbonylkupferchlorür. 1046.
Jordan (K. F.), siehe: Holfert (J.).
Jorissen (W. P.), Stabilität v. Oxalsäurelegg. 189.
Jorre (F.), siehe: Foerster.
Jowett (H. A. D.), Unters. v. Pilocarpin 441.
Juckenack (A.), Die flüchtigen u. unlöslichen Fettss. d. Butter 152.
Juckenack (A.) u. Sendtner (R.), Räucherfarbe für Wurstwaren 62.

Kade's Oranienapotheke, F. Lutze, Präparat aus Carbols. u. entwässertem Borax 798*.
Kaehler (M.), Trockenkasten f. konstante Temperaturen v. 100—105° 506.
Kaehler (M.) u. Martini, Laboratoriumsapp. 506. 577. 1083.
Kaempff (M.), Speise- u. Transportvorrichtung für körnige u. pulverförmige Stoffe 735*.
Kahlbaum (G. W. A.), Bemerkung wider Herrn H. Debus 740 — Monographie aus der Geschichte der Chemie, Heft III—V [1144].
Kahlbaum (G. W. A.) u. Schaer (E. C. F.), Schönbein [1144]. — Liebig und Schönbein [1144].
Kahlenberg (L.), Potentialdifferenzen zwischen Metallen u. nicht-wss. Legg. ihrer Salze 691.
Kalle & Co., Darst. v. d. Monomethyl-, bezw. Monoäthyläther d. Homobrenzkatechins 502*. — Darst. eines o-Nitrobenzylalkohols aus gechlortem o-Nitrotoluol, 950*.
Kalmann (W.) u. Gläser (M.), Mineralw. v. Arva-Polhora 76.
Kalning (J.), Kurze Pharmazie [920].
Kandler (M.), siehe: Wehner (C.).
Kandler (M.) u. Wehner (C.), Hydraulischer Regler für Acetylenentwickler 499*.
Kanonnikow (I. I.), Dichte chem. Verbb. u. ihre Beziehung zu deren Zus. u. Bau 858.
Kassner (G.), Orthoplumbate d. Erdalkalien 648.
Kastle (J. H.), Farbe v. Brom- u. Jodverbb. 8.

Kastle (J. H.) u. Beatty (W. A.), Dissociation v. Phosphorpentabromid. 9.
Kattein (A.), siehe: Rodewald (H.).
Katz (J.), Quantitative Best. d. Santonins 323.
Kauffmann, Verh. v. Dämpfen gg. Teslaschwingungen 465.
Kayser (R.), Steinkohlenbezin als allgemeines Denaturierungsmittel für Branntwein 234. — Ältere u. neuere Konserviernngsmittel 1031.
Kebler (L. F.), Holzteerkreosot 827
Kehrer (E. A.) u. Igler (P.), Darst. v. 4-7-Diketonss. 23.
Kehrmann (F.), Beziehungen zwischen Farbe u. chem. Konst. 4. — Oxazinfarbstoffe 911.
Kehrmann (F.) u. Filatoff (P.), Das achte u. neunte Isomere d. Rosindulins 913.
Kehrmann (F.) u. Kikine (Z.), Nitro- u. Aminoflavindulin 913.
Keil (H.), Schnitzelpresse 980*.
Keil (J.), Trennung d. Stärke u. d. Klebers 279*.
Keller (F.), siehe: Graebe (C.).
Keller (F. H.), s.: Frankforter (G. B.).
Kellner (K.), Spitzen- u. Kantenelektroden 799*.
Kellner (O.), Futterberechnung n. Energiewerten 187.
Kellner (O.), Hering (F.) u. Zahn (O.) Best. d. pentosanfreien Rohfaser 1033
Kelly (W.), siehe: Webb jr. (G.).
Kennerknecht (A.), Milchseiher 1074*.
Kern (J.), Filter 1039*.
Kerp (W.), Baudouin'sche Rk. 228.
Kerr (J. G.) u. Fry (Ch.), Acetylenentwickler 854*.
Kerrinnes (H.), Torfverarbeitungsmaschine 1005*.
Kikine (Z.), siehe: Kehrmann (F.).
Kiliani (H.), Digitoxin u. seine Spaltungsprodd. 667. — Digitalinum verum und seine Spaltungsprodd. 668.
Kiliani (H.) u. Windaus (A.), Digitaleïn 668. — Digitogenin u. seine Derivv. 669.
Kinne (Th. Y.), Sterilisiervorrichtung 980*.
Kippenberger (C.), Quantitative Best. d. Alkaloide mittels Jodlsg. 156. 274.
Kipping (F. S.), Isomere Salze v. Hydrindamin, welche fünfwertigen Stickstoff enthalten 252.
Kipping (F. S.) u. Hall (L.), Synthese von Phenoktoheptamethylen 250.
Kipping (F. S.) u. Loyd (L. L.), Organ. siliciumhaltige Verbb. 257.
Kipping (F. S.) u. Pope (W. J.), Charakterisierung racemischer Fll. 1123.
Kipping (J. S.). u. Pope (W. J.), Erkennung v. Racemkörpern 803.
Kirpal (A.), Ester d. Chinolins. u. Cinchomerons. 878.
Kirschner (A. G.), siehe: Fog (S. L.).
Kirschner (L.), Grundriß d. Erzaufbereitung [278].
Kissel (H.), siehe: Ley (H.).
Kissling (R.), Gewichtsveränderungen der dem Einflusse der Luft ausgesetzten trocknenden Öle 545. — Best. d. Flamm- u. Zündpunktes v. Schmierölen 890.
Klages (A.), Dihydroanethol 94. — Abspaltbarkeit v. Substituenten aus d. Benzolkern 94. — Umlagerung in d. Reihe d. Carvons 206. — Pulegon u. Methylhexanon 945.
Klages (A.) u. Fanto (E.), 1,1-Diphenylbuten-1-on-3 112.
Klages (A.) u. Kraith (A.), Carvonreihe 944.
Klages (A.) u. Lickroth (G.), Verh. d. Ketonrestes u. d. Carboxylgruppen 94.
Klatte (O.), Plastischmachen v. schwerfl. Metallen 812*.
Kleber (P.), Kalksandziegel 814*.
Klein (E.), Schicksal pathogener Bakterien in d. beerdigten Leiche 217.
Klein (H.), siehe: Willgerodt (C.).
Kleinwefers Söhne (J.), Mercerisieren d. Baumwolle in Strangform 327*.
Kleinsteuber (F. G.), Feuerfeste Anstrich- u. Ausgußmasse 815*.
Klenker (O.), Antimonpentasulfid 9.
Klett (A.), Albumin in d. Zelle d. Bienenkönigin 560.
Klimmer (M.), Lilienfeld's Peptonsynthese 809. 1125.
Kling (A.), Oxydation d. Propylglykols durch Bromw. 475.
Klinger (H.), Thioacetaldehyde 644.
Klockmann (F.), Lehrbuch der Mineralogie [1143].
Klopfer (V.) siehe: Möhlau (R.).
Klüglein (A.), siehe: Delavigne (M.).
Knett (J.), Schwefel u. Pyrit als Absatz v. Karlsbader Thermalw. 270.
Knight (N.), siehe: Jones (H. C.).
Knitl (A.), siehe: Tschirch (A.).
Knoblauch (O.), Zerstreuung elektrostatischer Ladungen durch Belichtung 466.
Knobloch (J.), Nichtexistenz d. Eisens. u. ihrer Salze 1093.
Knöpfer (G.), siehe: Goldschmiedt (G.).
Knoll u. Co., Tanninformaldehyd-Eiweißverbb. 926*. — Darst. v. Monoacetylresorcin 948*. — Darst. v. Monoacetylpyrogallol 1037*.
Knorr (L.), Tautomerie 26. — Morpholinbasen 310. 312. 313.
Knorr (L.) u. Duden (P.), Morpholinbasen d. Campherreihe 312.
v. Knorre (G.) u. Arndt (K.), Gasanalytische Best. d. Stickoxyds 681.
Knüttel siehe: Gattermann (L.).
Kob (Ch.) u. Co., Verbesserter Soxhlet'scher Rückflußkühler aus Glas 737.

Kobert (R.), Nachw. d. Morphins u. seiner Derivv. 149. — Blutzersetzende Pilzgifte 781.
Koch (E.), Mutase 63.
Koch (W.), siehe: Jackson (C. L.).
Koch (W. J. E.), Brennen v. Cement 1074*.
Köhler (E.), siehe: Michaelis (A.).
Kölle (G.), siehe: Blumer (E.).
Kölle (M.), siehe: Küster (W.).
König (J.), Die Verunreinigung der Gewässer etc. [1143].
Koeppe (H.), Volumänderungen roter Blutscheiben in Salzlsgg. 483.
Körber und Rünzi, Darst. v. Haargemälden 896*.
Kohl (F. K.), Erwiderung auf vorstehende Erklärung des Herrn Marchlewski 529.
Kohl (G.), Glühkörper 1005*.
Kohl (G.), Bergl (A.) u. v. Theumer (V.), Glühkörper 1005*.
Kohler (E. P.), Rk. zwischen aliphatischen Sulfocyanaten u. Metallderivv. d. Acetessigesters u. analoger Substanzen 363.
Kohler (E. P.) u. Mac Donald (M. B.), Disulfone und Ketosulfone 719. — Rk. zwischen Sulfochloriden u. Metallderivv. d. Ketoester 720.
Kohlmann (B.), Reinigung d. städtischen Abfallwässer vermittels Kalk 317. 967. — Die hohen Jodzahlen d. amerikan. Schweinefettes 323.
Kohlmann (M.), siehe: Vorländer (D.).
Kohlmann (P.), siehe: Stobbe (H.).
Kohlrausch (F.) und Maltby (M. E.), Das elektrische Leitvermögen v. Alkalichloriden u. -nitraten 465.
Kohlschütter (V.) u. Hofmann (K. A.), Unorg. Hydroxylaminverbb. 412.
Kohn (Ch. A.) u. Trantom (W.), Einw. v. NaOH auf Benzaldehyd 1111.
Kohn (L.), siehe: Bleier (O.).
Kohn (R.), Studien u. Verss. über physiolog. Elektrochemie [278]. — Wurzelausscheidungen 720.
Kolkwitz (R.), Erdbakterien 917.
Kollenberg (H. F.), Befestigen v. Glühkörpern am Brennerkopf 854*.
Koller (T.), Handbuch d. rationellen Verwertung, Wiedergewinnung und Verarbeitung v. Abfallstoffen [687].
Kollock (L. G.), Elektrolytische Best u. Trennungen 885.
Kommandit-Gesellschaft für Maschinenbau und Eisengiefserei, A. Schönemann und Co., Trockentrommel 78*.
Komppa (G.), β-β-Dimethylglutars. 29. — Konst. gesättigter Dicarbonss. 1016.
Kondakow (J.) und Lutschinin (E.), Isomerisation in der Mentholreihe 1120.
Kondakow (J.) u. Schatz (N.), Bestandteile v. Flores Kusso 918.
de Koningh (L.), Milchanalyse 230.
Korn (O.), Tuberkelbacillenbefunde in d. Marktbutter 567.
Kornauth (K.), Sanatol 1132.
Kortright (F. L.), Zerfliefsen v. Kalium-Natrium- u. Ammoniumnitrat 414.
Kossel (A.), Absetzzentrifuge 735*.
Kossel (A.) u. Kutscher (F.), Histidin 883.
Kossuth (H.), Gewinnung v. Brom 552*.
Kost (G.) u. Geifsler (C.), Mischvorrichtung 468*.
v. Kostanecki (S.), s.: Emilewicz (T.).
v. Kostanecki (S.) u. Oderfeld (S.), 2,4′-Dioxyflavon 289.
v. Kostanecki (S.) und Rózycki (A.), Alkyläther d. 3,3′, 4′-Trioxycumaranons 715.
v. Kostanecki (S.) u. Tambor (J.), Die 6 isomeren Monooxybenzalacetophenone 288. — Synthese v. Chrysinderivv. 714.
Kourimsky (L.), Analysen einiger Dungerden 1133.
Kovář (F.), Mineralien aus Mähren 679. — Aluminiumphosphat v. Grofs-Tresny 679. — Titaneisen v. der Stepanowka 680.
Kozai (Y.), Spontane Milchgerinnung 218.
Kraatz-Koschlau (K.), s.: Koehler (L.).
Krämer (G.) und Spilker (A.), Das Wachs d. Bacillariaceen 1138.
Kraemer (H.), Unters. v. Handelsmehlen 570.
Krafft (A.), siehe: Fichter (F.).
Krafft (F.), Sieden wss. kolloidaler Salzlsgg. 168. — Krystallisationsbedingungen kolloidaler Salzlsgg. 168. — Kolloidale Salze als Membranbildner beim Färbeprozefs 169. — Vakuumdestillation 169.
Kraus (E. A.), Trockenvorrichtung 78*.
Krause (H. A.), Salbe aus d. Birkenblättern u. d. Johanniskraut 981*.
Krauth (W.), Darst. eines cyklischen Aldehyds d. Terpenreihe 927*. — Darst. eines cyklischen primären Alkohols der Terpenreihe 928*.
Kreider (D. A.), Trennung rechts- und linksdrehender Krystalle 782.
Kreis (H.), Bishop'sche Sesamölrk. 887.
Kremers (E.), Chem. Zus. d. Monardaöle 125. — Siehe: Schreiner (O.).
Kremers (E.), Alden (F. W.) u. Nolte (S.), Best. v. Carvon in flüchtigen Ölen 206.
Kremers (E.) u. Hendricks (E.), Ätherisches Öl v. Monarda punctata L. 125.
Krenner (J.), Jadeïtgesteine aus Birma 680.
Kreusler (U.), Moorerde von Bad Pyrmont 789.
Krnka (K.), siehe: Roth (G.).
Kromer (N.), Lipogenin 532. 589.
Krottnauer (P. O.), Cementbrennofen 814*.
Krügel (C.), siehe: Ladenburg (A.).

Krüger (M.), Abbau d. Caffeïns im Organismus d. Hundes 1026.
Krüger (O.) & Co., Kühlen v. Bistrontiumsaccharat 1075*.
Krüger (M.) u. Schmidt (P.), Verh. v. Theobromin, Paraxanthin u. 3-Methylxanthin im Organismus 903.
Krüger (W.) u. Schneidewind (W.), Ursachen u. Bedeutung d. Salpeterzers. im Boden 489. — Unterss. über Alinit 628.
Krüger (W. J. N.), s.: Claussen (G. A.).
Kuberek (O.) und Dobers (W.), Auswechseln photographischer Platten bei Tageslicht 893*.
Kuchel (J. C.), siehe: Wilson (C. L.).
Kübel (F.), Einw. verschiedener chem. Stoffe auf d. Thätigkeit d. Mundspeichels 345.
Kübler und Neufeld, Ein Befund von Typhusbacillen im Brunnenw. 135.
Kühl (H.), Spiritus Formicarum 532.
Kühling (O.), Reduktion d. Tolualloxazins 200.
Kuenen (J. P.) und Robson (W. G.), Gegenseitige Löslichkeit v. Fll. 409.
Küster (F. W.), Trennung von Barium, Strontium u. Calcium 974.
Küster (F. W.) u. Thiel (A.), Best. d. Schwefels. bei Ggw. von Eisen 226. — Ein neues Hydrat d. Kaliumferrosulfats 517. — Schmelzen d. Natriumthiosulfats 930.
Küster (W.), Spaltungsprodd. d. Hämatins 558.
Küster (W.) u. Kölle (M.), Darst. und Spaltungsprodd. des Hämatoporphyrins 559.
v. Küylenstjerna, siehe: Gattermann (L.).
Kugler (F.), Kolorierte Photographien 894*.
Kunlin (J.), s.: Erlenmeyer jr. (E.).
Kunz (R.), Citronens. enthaltende Weine 732.
Kunz-Krause (H.), Verh. natürl. Alkaloide u. diverser cyklischer Verbb. zu rauchender Salpeters. 121.
Kurdjumow (A.), siehe: Ipatjew (W.).
Kurovoszky (S.), Gschwandtner (G.) und Schuster (H.), Verarbeitung von Erzen, Rückständen u. dgl. 812*.
Kursanow (N.), Äthylnaphten und Merkurheptanaphtenjodid 477. — Einw. v. Zinkmethyl u. Zinkäthyl auf Chlorhexanaphten 1098.
Kurtz (F.), Rundsiebpapier- oder Pappenmaschinen 894*.
Kutscher (F.), Nachw. der Glutamins. 571. — Antipepton 561. — Siehe: Kossel (A.).
Kym (O.), Amidierte α-Phenylbenzoxazolderivv. 102. — Amidierte α-Phenylbenzimidazolderivv. 655.
Laackmann (A.), Tellertrockner 979*.
Laar, siehe: Van Laar.
Labbé (H.), Essai des Huiles essentielles [1143].
Laborde (J.), Glycerinbildg. während d. alkoholischen Gärung d. Zuckers 673.
Laborde (J.) u. Moreau (L.), Best. der Bernsteins. in gegorenen Fll. 794.
Lachman (A.), Beziehung v. dreiwertigem zu fünfwertigem Stickstoff 110.
Lacroix (A.), Magnetitlager im Kontakt mit d. Granit 221.
Ladenburg (A.), Erkennung v. Racemkörpern 245.
Ladenburg (A.) und Krügel (C.), Die spez. Geww. verflüssigter Gase 2. — Messung tiefer Temperaturen 241.
La Faye (W. A.), Desinfektionsapp. 463*.
Lainer (A.), Lehrbuch der photographischen Chemie [158].
Lam (A.), Fälschungen in Holland 488.
Lamanna (P. A.), Giftigkeit d. Alkohole 446. — Diazork. v. Ehrlich 793.
Landauer, siehe: Busch.
Landgren (W.), siehe: Holm (V. H.).
Landin (J.), Darst. eines für d. Carbiderzeugung geeigneten Ausgangsmaterials 800*. — Siehe: Rudolphs (J.).
Landini (J.), siehe: Schmidt (H.).
Landolt (H.), Melanin d. Augenhäute 560.
Landry (P.), Reinigung der Gasausströmungsdrüse bei Bunsenbrennern 856*.
Landsiedl (A.), s.: Bamberger (A.).
Lang (W. R.) und Rigaut (A.), Dissociation d. Hexammoniak-Kadmiumchlorids 520. 643.
Lange (A.), Chemische. Einw. d. flüssigen schwefligen Säuren auf Eisen 175.
Lanser (Th.), Darst. v. Dibromindon 768. — Neue Darst. des Triphenyltrimesins 768.
Lapicque (L.) und Vast (A.), Einw. d. Toluylendiamins auf d. roten Blutkörperchen 101.
Lapworth (A.), Derivv. v. α-α'-Dibromcamphersulfons. 116. — Einw. v. Silberverbb. auf α-Dibromcampher 253. — Einw. hydrolytischer Agenzien auf α-Dibromcampher und Konst. der Bromcamphorens. 1120.
Lapworth (A.) und Chapman (E. M.), Homocamphoron und Camphorons. 253. 1053.
Lasne (H.), Nachw. von betrügerischen Zusätzen zu Knochensuperphosphat 973.
La Société anonyme des Faïenceries de Creil et Monterau u. Faugeron (E. G.), Kanalofen zum Brennen von Thonwaren 816*.
Lassar-Cohn, Einführung in d. Chemie in leichtfaſslicher Form [687].
Lauder (A.), siehe: Dobbie (J. J.).

Laughlin (A.) u. Reuleaux (J.), Flammofen 497*.
Lawrence (W. T.), Synthese d. Terebin- und Terpenyls. 116. — Methylisoamylbernsteins. 254.
Lawrow (D.), Wrkg. des Arginins auf tryptische Verdauung der Eiweifskörper 839. — Spaltungsprodd. d. Histons von Leukocyten 884.
Laxa (O.), Reifung v. zwei Arten Backsteinkäse 1128.
Leadbeater (J. W.), Darst. einer Petroleumkomposition für Brennzwecke 1005*.
Lean (B.), Dibrombutantetracarbonsäureester u. Synthese v. Tetrahydrofurfuran-α-α'-dicarbons. 1109.
Lebeau (P.), Darst u. Eigenschaften d. Arsenide d. Strontiums, Bariums u. Lithiums 333. — Darst. u. Eigenschaften d. Calciumarsenids 641.
Le Bel (J. A.), Stereochemie d. Stickstoffs 902.
Le Blanc, Akkumulatoren 357.
Leblond (H.), Cours élémentaire d'Electricité pratique [278].
Lebrun (G.) u. Cornaille (F.), Acetylenentwickler 858*.
Le Chatelier (H.), Anw. d. Kaliumchlorats bei Explosivstoffen mit Ammoniumnitrat 240. — Zustandsänderungen des Eisens u. Stahls 517. — Ausdehnung d. Eisens u. d. Stahls bei hohen Temperaturen 554. — Die gebrannten schwarzen Erden 595. — Das ägyptische Porzellan 595. — Die festen Umwandlungspunkte 861. — Die ägyptischen Töpferwaren 1065. — Siehe: Berthelot.
Lecomte (A.) u. Loeser (J.), Prefsgaserzeuger 853*.
Lecomte (H.), Le Café: culture, manipulation, production [811].
Leduc (A.), Anww. d. Molekularvolume 167.
Léger (E.), Aloïne 210. 442. — Barbaloïn 443. — Siehe: Bücheler (M.).
Lehfeldt (R. A.), Dampfdruck v. Lsgg. flüchtiger Substanzen 465.
Lehmann (C.), Abfallgrubenanlage 798*.
Lehmann (E.), Färben v. Papier 279*.
Lehne (A.), Tabellarische Übersicht über d. künstl. organ. Farbstoffe [921].
Leichmann (G.), Beteiligung d. Bacillus lactis aërogenes an d. freiwilligen Säuerung d. Milch 134. 217. 264.
Leidié (E.), Reinigung d. Iridiums 471. 607.
Leisewitz (G.), Darst. kohlensäurehaltiger Getränke 1007*.
Lemke (J.), siehe: Ssabanejeff (A.).
Lemmermann (O.), s.: Pfeiffer (Th.).
Lemoine (G.), Wrkg. d. Magnesiums auf seine Salzlsgg. 516. 819. — Umwandlung d. Styrols in m-Styrol 1117.
Lengfeld (F.), Einw. v. Ammoniak und Aminen auf Siliciumchloride 173. — Inorganic chemical Preparations [979].
Lenher (V.) und Wells (J. S. C.), Prüfungen auf Bors. 144.
Lenormand (C.), Zinnchlorojodid 521.
Lenz (W.), Beurteilung von Cognak auf Grund d. chem. Analyse 539. — Korkbohrerschärfer 737.
Leonhardt (G.), Zur Kennzeichnung d. drei Aggregatzustände [78].
Lepetit, Dollfus und Gansser, Gerbextrakte 687*.
Lepierre (Ch.), Fluor in einigen Mineralwässern 77. 846. — Wrkg. d. Formaldehyds auf Eiweifskörper 528.
Leroy (E.), Alkaloide d. Opiums 479.
Le Roy (G. A.), Nachw. v. Holzmehl in Mehlen u. Kleien 454.
Léser (G.), Berichtigung 23. — Cyklische Isomerisation von Acetylmethylheptenon 184.
Lespieau (R.), Dichlor-3,4-butans. 476.
Lessing (O.), siehe: Schirm (C. C.).
Levy (A.), Wärmeaustauschvorrichtung 736*. — Siehe: Weil (G.).
Levy (E.) u. Bruns (H.), Hygiene d. W. 1129.
Levy (M.), Darst. v. Schachbrettrastern für autotypische Zwecke 893*.
Lewandowsky (M.), Wrkg. d. Diacetylmorphins (Heroïns) 483. — Siehe: Friedenthal (H.). — Siehe: Munk (J.).
Lewis (J. V.), Korund 74.
Lewkowitsch (J.), Kakaobutter 349. — Theorie d. Verseifung 1099.
Ley (H.), Hydrolytische Dissociation der Salzlsgg. 1011.
Ley (H.) u. Kissel (H.), Quecksilber 165.
Leys (A.), Nachw. v. Formaldehyd in d. Milch 540. — Alkalichromate als konservierender Zusatz zur Milch 975.
Lickroth (G.), siehe: Klages (A.).
Lidbury (F. A.), s.: Chapman (D. L.).
Lidow (A.), Löslichkeit v. Kupfer in Gelatinelsg. 471. — Best. von Schwefel in Naphta 493.
Liebermann (C.) u. Schlossberg (S.), Bromindonderivv. 887.
v. Liebig (H.), Kondensation v. Benzil und Benzoin mit Resorcin 716.
v. Liebig (J.) und Schoenbein (C. F.), Briefwechsel [1144].
Liebknecht (O.), s.: Rosenheim (A.).
Liebmann (L.), Darst. v. Beryllium 1073*.
Lienau (H.), siehe: Rosenheim (A.).
Liesegang (R. E.), Metallplatten für photomechanische Zwecke 501*. — Photographische Chemie [687].
Limburg u. Müller, Packpapier für photographische Papiere 499*.
de Limelle (A. P.), Acetylenentwickler. 1006*.
Limpach (L.), s.: Hodgkinson (W. R.).

Limpricht (H.), o,p-Benzophenondicarbons. 962. — Diphenylmethandicarbons. 963.
Limpricht (J.) u. Seyler (H.), Dimethylanilinphtaloyls. 427.
Limpricht (O.), Saturationsapp. 1075*.
Lincoln (A. T.), Elektrische Leitfähigkeit v. nicht-wss. Lsgg. 1011.
v. d. Linde (H.), Plattierungen v. Eisengegenständen 464*.
Linde (O.), Alkaloidbestimmungsmethoden 686.
Lindemann (W.), Das Fett d. normalen u. d. fettig entarteten Herzmuskels 884.
Lindner (O.), Elektrische Sammlerbatterie 1040*.
Linebarger (C. E.), Volumenometer 1. — Oberflächenspannung wss. Lsgg. v. Alkalichloriden 3.
Lingenbrink (E.), siehe: Busch (M.).
Lippert (W.), Sauerstoffaufnahme trocknender Öle in Ggw. v. Mineralölen 234.
Lippmann (E.) u. Fleifsner (F.), Ketone d. Anthracens 717.
Lipschitz (M.), Ringofen für stetigen Betrieb 814*.
Litterscheid (F.) u. Feist (K.), Mafsanalytische Best. d. Schwefels. 973.
Liversidge (A.), Der blaue Farbstoff in Korallen u. anderen tierischen Organismen 483.
Ljubawin (N.), Naphtateer 118.
Lloyd (L. L.), siehe: Kipping (F. S.).
Lloyd (L. L.) u. Sudborough (J. J.). Bildg. v. Salzen aus di-o- substituierten Benzoëss. u. verschiedenen organ. Basen 98.
Locke (J.) u. Edwards (G. H.), Bildg. v. Kalium-β-ferricyanid 12.
Lockhart (W. S.) u. The Automatic Gem u. Goldseparator Syn., Stromsetzmaschine 812*.
Lode (A.), Sterilisierung d. W. durch Zusatz v. Chlorkalk 725.
Löb (W.), Darst. gemischter Azokörper 408*. — Verh. d. Eudoxyns 481. — Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organ. Verbb. [687].
Loeser (J.), siehe: Lecomte (A.).
Loew (O.), Neue Hexosazone aus Glycerin u. Formaldehyd 282. — Physiol. Funktion d. Calciumsalze 671. — Siehe: Emmerich (R.).
Loewenheim (B.), s.: Wislicenus (J.).
Loewenherz (R.), Halogenverbb. d. Benzols 477.
Lohse (O.), Asbestfilter 689.
Lomonaco (D.) u. Panichi (L.), Wrkg. d. Chinins auf d. Malariaparasiten 624.
Long (J. C.), Löslichkeit v. Bleisulfat in Ammoniumacetat 699.
Long (J. H.), Optische Drehung v. Pinenchlorhydrat 557.
Look, Weinfabrikation in Luxemburg 971.
Lorenz, Antitoxin enthaltendes Dauerpräparat 686*.
Lott (F. E.), siehe: Matthews (C. G.).
Lottermoser (A.), Kolloidale Metalle 15.
Louise (E.), Nachw. u. Best. von freiem Phosphor in Ölen u. Fetten 594.
Lov (A.), Lösung d. Rauch- u. Rufsfrage [78].
Lubavin (N. N.), Technische Chemie [921].
Lubecius (C. M.), Imitation v. Holzintarsien 688*.
Lucchesi (A.), siehe: Antony (U.).
Ludwig (E.) u. Panzer (Th.), Schwefeltherme v. Deutsch-Altenburg 402.
Ludwig (L.), Führer durch d. gesamte Calciumcarbid- u. Acetylenlitteratur [277].
Lührig (H.), Relative Verdaulichkeit einiger Nahrungsfette 215. 532. 1029.
Lüthge (H.), Acetonurie 972.
Lütje (J.), Schleudern v. Explosivstoffen 462*.
Lumière (A.) u. (L.) u. Seyewetz (A.), Die entwickelnden Eigenschaften einer neuen Verb. v. Hydrochinon u. p-Phenylendiamin 275.
Lundström (K. J.), Darst. von durch W. nicht zersetzbaren Carbid 1006*.
Lunge (G.), Zwei auffällige Explosionen 7. — Chemisch-technische Untersuchungsmethoden [158]. — Best. v. Schwefels. bei Ggw. v. Eisen 593. — Das Dellwik'sche Wassergasverfahren 636.
Luther (R.), die chem. Vorgänge in d. Photographie [811].
Lutoslawski (J.), Stickstoffernährung d. Leguminosen 1127.
Lutschinin (E.), s.: Kondakow (J.).

Maassen (A.), Fruchtätherbildende Bakterien 1058.
Mac Cay (L. W.), Sulfoxyarsenss. 747.
Mac Donald (M. B.), s.: Kohler (E. P.).
Mac Gregor (J. G.), Anw. d. Dissociationstheorie auf d. Elektrolyse wss. Lsgg., die zwei Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion enthalten 82.
Mac Kay (T. C.), Berechnung d. Leitungsvermögens d. Lsgg. von Kalium-Magnesiumsulfat in W. 690.
Mac Kee (R. H.), s.: Stieglitz (J.).
Mac Kenzie (A.), Aktive und inaktive Phenyloxyessigs. 189. 622. — Mandelss. 1048. — Siehe: Marckwald (M.).
Madsen (T.), Konst. d. Diphtheriegiftes 625.
Maerker (M.), Best. d. citronensäurelöslichen Phosphors. 538.
Maey (E.), Verbb. d. Li, Na u. K mit Hg bestimmt aus ihrem spez. Volum 6.
Magnus-Levy (A.), Oxybutters. u. ihre Beziehungen zum Coma diabeticum 63.
May (J.), Vademecum d. Chemie [278].

Mainsbrecg (V.), Best. der unlöslichen Fettes. in d. Butter 154.
Majstorovič (R.), siehe: Zega (A.).
Malinski (F.), Darst. v. Stärkezucker 892*.
Mallet (J. W.), Physiol. Wrkg. v. Kreatin und Kreatinin 563.
Malméjac (F.), Schnelle Reinigung v. W. 1065.
Maltby (M. E.), s.: Kohlrausch (F.).
Malvasin (F.), Manuel de Pasteurisation des Vins [1143].
Manasse (E.), s.: Antony (U.).
Manley (J. J.), siehe: Günther (R. T.).
Mann (K.), Cellulosebest. im Kote 1139. — Verh. d. Elastins im Stoffwechsel 1128.
Mannino (V.), siehe: Andreocci (A.).
Manthey (W.), Bromtruxon aus α-Bromallozimmts. 768.
Manuelli (C.) und Comanducci (E.), Einw. primärer Amine auf Urethane 823.
Manuelli (C.) u. Ricca-Rosellini (E.), Einw. d. organ. Basen auf d. Urethan 823.
Manuelli (C.) u. de Righi (E.), Einw. v. Phenylhydrazin auf d. Tricarballyl- u. Citronens. 822.
March, siehe: Charabot (E.).
Marchis (L.), Änderungen d. Glases und Verschiebung d. Nullpunktes bei Thermometern 5.
Marchlewski (L.), Gossypol 425. — Chlorphyll 444. — Unterss. über Chlorophyll u. seine Derivv. 529. — Fortschritte u. Rückschritte auf d. Gebiete d. Chlorophyllforschung 587. — Tautomeriefrage d. Isatins 1118.
Marchlewski (L.) u. Radcliffe (L. G.), Isatin 308.
Marcks (H. O.), Acetylenentwickler 855*.
Markwald (M.) und Mac Kenzie (A.), Spaltung racemischer Verbb. 802.
Marckwald (W.), Phototropie 953. — Siehe: Howard (C. C.).
Marcuse (A.) und Wolffenstein (R.), Stereochemie d. Piperidinreihe 776.
Marescalchi (A.), Il Vino davanti alla chimica, alla legge ed all' igiene [1143].
Marino (L.), Oxydierende Wrkg. d. Hydroxylamins 8.
Marino (Q.), Darst. elektrolytischer Bäder 544. 982*.
Markownikoff (W.), Verh. einiger cyklischen Verbb. zu niederen Temperaturen 19. — Einw. v. Salpeters. u. Nitroschwefels. auf Grenzkohlenwasserstoffe 179. 473. — Die quaternären Paraffine CR_4 180. — Cyklische Verbb. 181. 182. 417. 425. — Methylpentamethylen 425. — Hexanaphtencarbons. 425.
Markownikow (W.), Tscherdynsew (W.) und Iwanow (G.), Trimethyläthylmethan 472.
Markwort (Ch.), Anwärmer für Zuckersaft 1076*.
Marmier (L.), siehe: Abraham (H.).
Marnas, siehe: Bonnet.
Marquard (A. J.), Darst. für Elektrodenplatten für elektrische Sammler 80*.
Marquis (R.), Benzoylfurfuran 368.
Marsh (J. E.), Einw. von Schwefels. auf Fenchon 1120.
Marshall (H.), Einfl. v. Ammonsalzen auf d. Fällung von Nickel durch Ammoniak 569.
Martin (Ch. F.), Ausscheidungsverhältnis d. Alloxurkörper bei Nephritis 266.
Martin (E.), Darst. von Stahldraht mit Silberüberzug 983*.
Martin (F.), siehe: Storer (J. J.).
Martini, siehe: Kaehler (M.).
Martini (C.), Vorrichtung zum Trocknen schlammiger od. zähflüssiger Massen 551*. — Konst. des Dichlor-o-kresols 649. — Auswerfvorrichtung an Kieswasch- und Sortiermaschinen 812*.
Martins (G.), Wrkg. d. Poleyöles 1031.
Marx (J.), Porträt von R. W. v. Bunsen [810].
Marzichi (G.), siehe: Schiff (H.).
Mascart (E.) u. Bénard (H.), Das optische Drehungsvermögen d. Rohrzuckers 249.
Maschinenfabrik Buckau, Trockenapp. 463*
Mason (W. P.), Messungen von Trübung in W. 348.
Massol (G.), Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten u. den Molekulargeww. der nicht normalen Säuren d. Oxalsäurereihe 170. — Beziehungen zwischen d. Schmelzpunkten und d. Molekulargeww. d. normalen Säuren der Oxalsäurereihe 170.
Masson (O.), Ionengeschwindigkeiten 513.
Masson (O.) und Seele (B. D.), Cuprotartrate 29. 363.
Masson (V.), Rektifikation u. Konservierung d. Chloroforms 88.
Mattar (S.), Darst. v. Dachpappe 895*.
Matteucci (R. V.), Jod u. Brom unter d. Fumarolenprodd. d. Vesuveruption von 1895 491. — Natriumbicarbonat auf d. Vesuvlaven von 1895 491.
Matteucci (R. V.) u. Giustiniani (E.), Selen in d. Fumarolenprodd. d. Vesuveruption v. 3. Juli 1895 491.
Matthews (C. G.) u. Lott (F. E.), Microscope in the Brewery and the Malthouse [278].
Mathews (J. A.), Klassifikation d. Carbide 553.
Mattick (F.), Gegenstromvorwärmer 464*.
Maxwell (O. P.), siehe: Pond (F. J.).
Maxwell (W.), Kalk, Kali u. Phosphors. im Hawaii-Boden 65.

May (L.), Darst. v. Zuckerstangen 279*. — Trockenvorrichtung 952*.
Mayer (A.), Best. d. kohlensauren Kalkes in Mergeln u. Ackererden 143. — Crassulaceenapfels. 212.
Mayer (P.), Ausscheidung u. Nachw. der Glykurons. im Harn 450.
Mayo (A. D.), s. Frankforter (G. B.).
Mayr (E.), siehe: Thiele (J.).
Mazé (P.), Physiol. Bedeutung des Alkohols in d. Planzenreiche 343.
v. Mažrimmen (A. Z.), Vergolden von Metallen 552*.
Mazuschita (T.), Bakterien in besprengtem u. nicht besprengtem Strafsenstaub 398.
Mazzara (G.), Einw. v. Sulfurylchlorid auf Alkyloxybenzoate 477. — Einw. v. Sulfurylchlorid auf Äthyl-3-oxybenzoat 478.
Mazzara (G.) u. Boland (A.), Einw. v. Sulfurylchlorid auf Alkyl-4-oxybenzoate 478.
Meade (R. K.), App. zur Erleichterung v. Schwefelwasserstofffällungen 138. — Neue volumetrische Methode für Magnesium 631.
Mecke, Ein d. Aconitin ähnliches Leichenalkaloid 256. — Nachw. von Eigelb in Margarine 321. — Neues Reagens auf Alkaloïde 683.
Medicus (L.), Praktikum für Pharmazeuten [1148].
Megraw (H. A.), s.: Orndorff (W. R.).
Megerle (W.), siehe: Werner (A.).
Meigen (W.), Krystollographische Unters. einiger aromatischer Ketone 112.
Meillère (G.), Anw. der Zentrifuge zum Sammeln d. Niederschläge bei gewichtsanalytischen Best. 138.
Meillère (G.) u. Chapelle (Ph.), Best. d. Zuckerarten 155.
Meinecke (C.), Best. der Schwefels 140. 494.
Meisenheimer (J.), siehe: Thiele (J.).
Meiser (W.), Neue Derivv. d. Cyklopentens u. d. Dipentamethenyls 367.
Meissel (N.), Synthesen einiger organ. Verbb. mittels Eisenchlorid 756.
Meldola (R.) u. Phillips (P. Ph.), Amidoamidine d. Naphtalinreihe 1054.
Meldola (R.) und Williams (W. A.), Polyazoverbb. 1113.
Meldrum (A. N.), siehe: Japp (F. R.).
Melikoff (P.) und Pissarjewsky (L.), Überniob- u. Übertantals. u. ihre Salze 16. — Lanthanhyperoxyd 174.
Melnikow (M.), Loranskit 675.
Melnikow (P. G.), Unters. eines im Gouvernement Minsk gefallenen Meteoriten 270.
Mendelson (Ch.), Sättigen von Fll. mit Gasen 1006*.
Menke (A. E.), Spez. Gew. d. Cäsiums 12.
Mennessier (P.), siehe: Alker (Ch.).
Mercator (G.), Silberkeim- oder Subhaloidtheorie 733.
Merck (E.), Cocaïnprüfung 146. — Darst. v. Methylmorphin 408*. — Darst. monomolekularer Säurederivv. d. Eugenols u. Isoeugenols 927*. — Elektrolytische Darst. v. Piperidin und Dihydrochinolin 982*.
Mérian (E.), Sammlerelektrode 80*.
Merz (V.), u. Strasser (H.), Die naphtylierten Benzidine 664.
Messerli (J. M. L.), Verdampfung wohlriechender od. desinfizierender Stoffe 798*.
Messinger (C.), siehe: Szarvasy (E. C.).
Meunier (S.), La Géologie expérimentale [796].
Meyer (H.), Theorie d. Alkoholnarkose 64. — Konst. d. Phenolphtaleïns 762. — Anemonin 780. — Einw. v. Ammoniak auf Laktone 862.
Meyer (L.), Gasexplosionen 854*.
Meyer (R.), Jahrbuch d. Chemie [687].
Meyer (R.) u. Conzetti (A.), Derivv. d. Diphenylmethans 381.
Meyer (R.) u. Friedland (L.), Fluoran 382.
Meyer (R.) u. Gross (R.), Benzoflavine 711.
Meyer (R.) u. Sundmacher (W.), m-Admidophenol 383.
Meyer (R. J.), Trennung u. Best. v. Chlor, Brom und Jod in Halogensalzen 226.
Meyer (R. J.) u. Best (H.), Mangantrichlorid u. Mangantetrachlorid 1043. — Chromylchlorid, Chlorchroms. u. Amidochroms. 1045.
Meyer (S.), Die magnetischen Eigenschaften d. Elemente 163. 740.
Meyerhoffer (W.), Umwandlung d. Boracits begleitende Volumänderung 784.
Meyerhoffer (W.), s.: Vant'Hoff (J. H.).
Michael (A.), Natriumphenylsulfonessigester 417. — Gesetze u. deren Anw. in d. organ. Chemie 1097.
Michaelis (A.) u. Köhler (E.), Neue Reihe v. Betaïnen 127.
Michaelis (A.) u. Pasternack (R.), 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol 753.
Michailenko (J. J.), s.: Reformatsky (S. N.).
Michel (L.), siehe: Garnier (L.).
Michell (H. C.), Darst. einer Wärmeschutzmasse 599*.
de Micheroux (A. D.), Retortenofen 855*.
Miers (H. A.), Hartley (E. G. T.) und Dick (A.), Mineralog. Notizen 786.
Milch (L.), Gesteine v. d. Battak-Hochfläche 789.

Milde (E.), Aluminium und seine Anw. [797].
Miller (H. J.), Vorbereitung von künstl. Zähnen 814*.
Miller (W.), Azelaïnsäurediäthylester 182. 417.
Miller (W.) u. Tschitschkin (A.), Azelon 181. 417.
Miller jr. (W. W.), Schmirgel v. Virginia 784. — Smithsonit v. Arkansas 784. — Sandstein v. Augusta 789.
Minck (F. W.), Mit Absaugung d. Gase arbeitender Tiegelofen 812*.
Minet (A.), Analyses électrolytiques [811].
Minguin, Enantiomorphe Struktur d. Rechts- u. Links-Benzylidencamphers 116.
Minio (M.), Krystallographische Unters. d. Natriumsuccinats 416.
Minovici (S.), Kondensation d. Cyanhydrine d. Benz- u. Anisaldehyds 651.
Minozzi (A.), Modifikation der Sprengelschen Pyknometers 82. 505. — Affinität zwischen einigen Säuren und Basen in Methylalkohol 512.
Mirau (E.) u. Schwarz (F.), Gewinnung v. Blütenduft 1006*.
Mitschke, siehe: Bartsch.
Moebes (A.), siehe: Erlenmeyer (E.) jr.
Möhlau (R.) u. Klopfer (V.), Neue Rk. d. p-Chinone u. d. p-Chinoidenverbb. 93. — Kondensation v. Benzhydrolen mit Parachinonen 649.
Möller & Pfeifer, Zellentrommel für Trockenapp. 736*.
Möller (E.), siehe: Ramm (E.).
Moissan (H.), Darst. des Fluors durch Elektrolyse in einem App. aus Kupfer 332.
Moissan (H.), Bildg. v. Azon bei d. Zers. v. W. durch Fluor 929. — Calcium u. seine Verbb. 1043. — Analyse industrieller Proben v. Calciumcarbid 1093. — Darstellung des krystallinischen Calciums 1093. — Calciumhydrür 1093. — Calciumnitrid 1093.
Moitessier (J.), Verbb. d. Phenylhydrazins u. einer anderen organ. Base mit d. Metallsalzen 110. 841. — Cuprosalze d. Phenylhydrazins 485.
Molisch (H.), Vork. v. Indikan im Chlorophyllkorn d. Indikanpflanzen 482.
Molz (W.), siehe: Feist (F.).
Mondolfo (G. H.), Wertbest. d. Persulfate 630.
Montemartini (C.) u. Trasciatti (D.), Best. d. Morphins im Opium 456.
Moog (B.), Reinigung und Anreicherung roher Pottaschelaugen 983*.
Moore (M. J.), Best. v. Schwefel in Roheisen 1139.
More (A.), Chem. Zus. d. Oleoresins von Dacryodes Hexandra 210. 892.
Moreau (L.), siehe: Laborde (J.).
Morel (A.), Darst. gemischter Äthylphenylphosphate 92. — Rkk. d. Chlorkohlensäureester 825. — Rkk. d. Phenylchlorocarbonate 826.
Morel (A.), siehe: Barral (E.).
Morgan (J. J.), Tables for quantitative metallurgical Analysis [351].
Morgan (J. L. R.), The Elements of physical Chemistry [158]. — Trennung des Bariums, Strontiums u. Calcium von d. gemischten Sulfaten 348.
Morgan (J. L. R.) u. Gotthelf (A. H.), Theorie d. Bildung d. Nickelsulfids 334.
Morgenroth, Vork. v. Tuberkelbacillen in d. Margarine 1129.
Morgenroth (J.), Der Antikörper d. Labenzyms 1059.
Moritz (B.), Praktische Anwendbarkeit semipermeabler Membranen. 1.
Moritz (C.) u. Wolffenstein (R.), Einw. v. Kaliumpersulfat auf Alkylgruppen 777.
Morkowin (N.), Protamine 838.
Morley (F. H.), siehe: Gooch (F. A.).
Morell (R. S.) u. Crofts (J. M.), Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Kohlehydrate 618.
Morrison (J. L.), siehe: Howe (J. L.).
Morschheuser (A.), Setzmaschine 79*.
Mott (F. W.) u. Halliburton (W. D.), Physiol. Wrkg. v. Cholin u. Neurin 61.
Mouneyrat (A.), Einw. v. Chlor auf Propylchlorid in Ggw. v. wasserfreiem Aluminiumchlorid 336. — Einw. Brom auf d. Isobutylbromid 475. 820.
Mouneyrat (A.) u. Pouret (Ch.), Einw. von Brom auf Chlorderivv. d. Benzols 959.
Mourelo (J. R.), Einw. d. Mangans auf d. Phosphoreszenz d. Strontiumsulfids 12.
Moureu (C.), Derivv. d. Brenzkatechins 620. — Détermination des Poids moléculaires [796].
Mourlot (A.), Unterss. über d. Metallsulfide 514.
Moyer (J. B.), Trennung d. Metallsulfide durch Salzsäuregas 568.
Mrazak (L.), Jadeïtit 269.
Mügge (O.), Bömer (A.) u. Sommerfeldt (E.), Krystallographische Konstanten einiger chem. Verbb. 245.
Müller, siehe: Limburg.
Müller (C. J. M.), Stopfen für Sterilisierzwecke 240*.
Müller (E.) Experimentalunters. über d. Bild. v. Hypochlorit u. Chlorat bei der Elektrolyse v. Alkalichloriden 1009.
Müller (E.), siehe: Foerster.
Müller (F.), Reduzierende Eigenschaften v. Bakterien 447.
Müller (J. A.), Einw. d. Kohlenoxyds auf

Ferrocyankalium. 12. — Trennung der Ferrocyanüre 13.
Müller (O.), Linde'scher Gegenstromapp. u. Verss. mit fl. Luft 543.
Müller (P. Th.), siehe: Haller (A.).
Müller (R.), Methylenblaufärbung d. Diabetikerblutes 266.
Müller (W.), Darst. v. Margarine 500*.
Müller-Thurgau, Einfl. d. zugespitzten Hefe auf d. Gärung d. Obst- u. Traubenweine 916. — Gewinnung v. Reinhefen für Rotwein 1057.
Münker (H.), siehe: Busch (M.)
Muir (M. M. P.), Course of practical Chemistry [158].
Muma (Ch.), siehe: Wilson (C. L.).
Munk (I.) u. Lewandowsky (M.), Schicksale d. Eiweifsstoffe nach Einführung in d. Blutbahn 484.
Munoz, siehe: Castillo.
Munteanu-Murgoci (G.), Krystallographische Best. 414.
Murril (P.), Haloide u. Perhaloide d. Pikoline 876.
Musset (F.), Nachw. v. Mutterkorn im Mehl 149.
Musset (F.), Cornutinbest. 323.
Muthmann (W.) u. Stützel (L.), Spektralanalyse v. Neodym u. Praseodym 931.
Mutschler (L.), Best. d. Sauerstoffs im W. 225.
Mylius (E.), siehe: Holfert (J.).

Nabl (A.), Färbende Bestandteile d. Amethysts, Citrins u. gebrannten Amethysts 783. — Unterschweflige (hydroschweflige) Säure 819.
Nachenius (J. B.), Methylester d. Phtalamids. 865.
Nägeli (E.), Nitrieruug bei höherer Temperatur 707. — Darst. v. Diphenylmethylenanilin 709.
Nash (R. G.), Konservierung von Milch 1074*.
Nasini (R.) u. Salvadori (R.) Analysen d. W. v. Bagnoli 846.
Nebelthau (E.), Lehre vom Hämatoporphyrin d. Harns 261.
U. Nef ~~(J. M.)~~, Phenylacetylen 933.
Nef (J. U.), Verhand. d. tri- u. tetrahalogensubstituierten Methane 909. — Dissociationsvorgänge bei d. Alkyläthern d. Salpeters., d. Schwefels. u. d. Halogenwasserstoffss. 958.
Nencki (M.), Organ. Synthesen mittels Eisenchlorid 755.
Nencki (M.) u. Zaleski (J.), Verh. d. Benzoyl- u. d. Calciumsuperoxyds im Verdauungskanal d. Menschen und des Hundes 395.
Nerking (J.), siehe: Pflüger (E.).
Nernst (W.), Elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen 356. — Akkumulatoren 357. — Erzeugung v. elektrischem Glühlicht 983*.
Neubauer (H.), Best. d. Melassegehaltes v. Melassemischfutterstoffen 137. — Zus. des Ammoniummagnesiumphosphats der Analyse 974.
Neuberg (C.), Erkennung und Best. des Formaldehyds 284. — Eine Verb. der Glucoronsäure mit p-Bromphenylhydrazin 767.
Neuburger (H.) u. Noalhat (H.), Technologie du Pétrole [811].
Neuendorf (H.), Aufschliefsung sulfidischer Erze 813*.
Neufeld, siehe: Kübler.
Neumann (A.), Darst. phosphorhaltiger und durch Mineralss. fällbarer Zellsubstanzen 502*. — Darst. d. Nukleïnss. a u. b u. d. Nukleothymins. 1028. — Phenylhydrazinzuckerprobe 1033. — Darst. v. Nukleothymins. 1039*.
Neumann (E.), siehe: Wallach (O.).
Neumann (H.), Skaleneinrichtung an Polarisationsinstrumenten 952*.
Neumann (R. O.), Soson, ein aus Fleisch hergestelltes Eiweifspräparat 969.
Neumark (M.), Doppelter Gichtverschlufs für Hochöfen 497*. — Entgasungsvorrichtung für doppelte Gichtverschlüsse 812*.
Newbury (F. G.), siehe: Perkin (A. G.).
Newcombe (F. C.), Celluloseenzyme 129.
Nicholson (H. H.) and Avery (S.), Laboratory Exercises [1144].
Nicke (F.), Kokskohlen-Schleuder- und Prefsmaschine 160*.
Niewenglowski (G. H.), Chimie des manipulations photographiques [1144].
v. Niementowski (S.), Neue Arten d. Anhydroverbb. 103.
Niemeyer (G.), Wärmeaustauschvorrichtung 786*.
Niewerth jr. (H.), Verfahren, Luft zu erhitzen 159*.
Nikitinski (J.), Stärkeproduktien aus Kartoffeln, Weizen, Mais u. Reis [979].
Nikolaider (R.), Fettgehalt d. Drüsen im Hungerzustande u. seine Bedeutung 485.
Nikolajew (P.), Loranskit 785.
Nilson (L. F.), Wiborghphosphat, ein aus d. Apatit d. Gellivare-Erzes dargestelltes Düngungsmittel 136.
Noalhat (H.), siehe: Neuburger (H.).
Nobbe (F.), u. Hiltner (L.), Wie läfst sich die Wrkg. d. Nitragins erhöhen? 67.
Nocht, Abwasserbeseitigung 485.
Nötzel (M.), γ_2-Diphenyl-β-bromparakons. 613. — Siehe: Stobbe (H.).
Nogin (K. J.), siehe: Shukoff (A. A.).

Noll (A.), Beziehungen d. Protagons zum Nervenmark 260.
Noll (H.), Best. d. kohlensauren Kalkes in Mergeln 683.
Nolte (S.), siehe: Alden (F. W.). — Siehe: Kremers (E.).
Norden (K.), Vorgang in d. Aluminiumanode 690.
Norman (G. M.), siehe: Pond (F. J.).
Norris (J. F.) u. Franklin (A. J.), Zus. d. Jodstickstoffs 171.
Norton (J. T.) jr. Best. d. Eisenoxyds durch Reduktion mit Natriumthiosulfat u. Titration mit Jod 320. 594.
Nowack, Formaldehyddesinfektion 674.
Noyes (A. A.) u. Chapin (E. S.), Einfl. zweiioniger Elektrolyte auf d. Löslichkeit dreiioniger Elektrolyte 330.
Noyes (W. A.), Camphers. 387. 771. 1053.

Obach (E.), Die Guttapercha [1144].
Ochsenius (C.), Jod in Cuprit u. Malachit 567.
Oddo (G.), Neue Methode für d. fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck 1082. — Polymerisation einiger anorg. Chloranhydride 1091.
Oddo (G.) und Serra (E.), Einw. von As_2O_3 u. Sb_2O_3 auf S_2Cl_2 1092. — Polymerisation einiger anorg. Chloranhydride 1090. — Molekulargew. einiger Elemente 1092.
Oderfeld (S.), s.: v. Kostanecki (S.).
Oechsner de Coninck, Oxyptomain 390. — Ausscheidung d. Stickstoffes u. Phosphors bei den Säuglingen 484.
Oehler (E.), Chemie d. Braunkohlenteers 238.
Oehmichen (H.), Goldhaltige Kobaltgänge in Transvaal 788.
Oestereichischer Verein für Cellulosefabrikation, Färben u. Drucken mit Indigo 1077*.
Offenbacher (E.), Darst. gemusterter Platten zum Glaswalzen 982*.
Offret (A.) u. Vittenet (H.), 3 Krystallformen d. m-Dinitrodiphenylcarbamids 829.
Ogawa (M.), siehe: Divers (E.).
Okerblom (J.), Xanthinkörper d. Nebennieren 560.
Omeis, Anw. v. Stärkezucker zur Darst. v. Kognak 732.
Omeliansky (V.), Isolierung d. Nitrifikationsmikroben aus d. Erdboden 531. — Magnesiagipsplatten als neues festes Substrat für d. Kultur d. Nitrifikationsorganismen 725. — S.: Winogradsky (S.).
Omeliansk (W.), Nitrifikation d. organ. Stickstoffs 347.
Oppenheimer (C.), Chemische Technik für Ärzte [796].
Oppenheimer (K.), Nachw. v. Aceton im Harn 888.
Orlandi (E.), siehe: Abba (F.).
Orloff (P.), Veränderlichkeit d. Krystallform d. Chlornatriums 677.
Orndorff (W. R.) u. Megraw (H. A.), Dimethyldianthracen 623.
Ornstein (F.), Wassergehalt d. Calcium- u. Bariumsalze d. Methyl-2-pentans.-5 821.
Orr (Th W.), siehe: Henderson (G. G.).
Ortoleva (G.), Einw. v. Jod auf Zimmts. in Pyridinlsg. 527.
Orton (K. J. P.), s.: Chattaway (F. D.).
Ortt (J. F. L.), Vorrichtung zur Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen 1040*.
Osborne (Th.), Campbell (G.) und Griessmayer (V.), Proteïde d. Linse 558.
Osborne (Th. B.), Eieralbumin 342. — Verbb. v. Proteïnkörpern 342.
Osborne (W. A.), Invertin 216.
O'Shaughnessy (F. R.), siehe: Richmond (H. D.).
Osmond (F.), Wrkg. tiefer Temperaturen auf gewisse Stahlsorten 232.
Ossenbeck (A), siehe: Zinke (Th.).
Ostrogovich (A.), siehe: Istrati (C.).
Ostwald (W.), Klassiker der exakten Wissenschaften [796]. — Grundriß der allg. Chemie [811].
O'Sullivan (J.), Die hydrolysierende u. gärungserregende Wrkg. d. Hefe 130.
Ota (K), siehe: Jones (H. C.).
Oudry (A. H. L.) u. Vezin (R.), Acetylenentwickler 1074*.
Oui, siehe: Deroide.
Owens (M. J.), siehe Colburn (H. J.).

Paal (C.), und Haertel (F.), Sterische Hinderung chem. Rkk. 373.
Paessler u. Spanjer, Säurebestand in sauren Gerbebrühen 407.
Palache (Ch.), Powellitkrystalle aus Michigan 71. — Epidot u. Granat von Idaho 843.
Palmaer (W.), App. für d. Reinigen d. Quecksilbers 81. — Einfacher Schutz für eingeschmolzene Platindrähte 898.
Palmer (T.) u. Willenz (M.), Unters. v. Leder 852.
Pampe (F.), Rektifizierkolonne 892*.
Panebianco (R.), Optisch krystallographische Unterss. über Keratin 415.
Panichi (L.), siehe: Lomonaco (D.).
Panormow (A.), Nomenklatur d. Albumine d. Eiweißes 480. — Einw. v. verdünnten Säuren, Alkohol u. Erwärmen auf Albumin 480.
Panzer (Th.), Cerebrospinalfl. 722. — Eierstockkolloid 884. — Hydrammioсfl. 972. — Siehe Ludwig (E.).

Paris (G.), Fledermausguano v. Cagliari 65. — Nachw. v. Fluor im Wein 593.
Parmentier (F.), Croizat-Quelle beim Mont-Dore 223. — Fluorhaltige Mineralquellen 223.
Parry (E. J.), Cardamomenöl 442. — Chemistry of Essential Oils [1144].
Pasternack (R.), s.: Michaelis (A.).
Pastor (J.), siehe: Werner (A.).
Pastor (O.) u. Co., Darst. reliefartiger Muster auf Geweben ohne Pressung 280*.
Patein (G.), Best. d. Eiweifsstoffe im Blutserum 850.
Patten (F. J.), Elektrischer Schmelzofen 79*.
Paul (T.), siehe: Beckmann (E.).
Paul (V.), 1-Äthylphtalazin u. Abkömmlinge d. Phtalazons 374.
Pauly (H.), Cyklische Acetonbasen 707.
Pauly (H.) u. Rossbach (J.), Bildg. von Pyrrolin- u. Pyrrolidinderivv. aus Triacetonamin 368.
Pawlewski (B.), Überführung v. Phenylcarbylamin u. Phenylsenföl in Acetanilid 111.
Pawling (A.) u. Harnischfeger (H.), Trokenapp. 78*.
Peachey (S. J.), siehe: Pope (W. J.).
Péchard (E.), Einw. v. Jod auf Alkalien 171.
v. Pechmann (H.), Ein Kondensationsprod. d. Glutakons. 702.
v. Pechmann (H.) u. Seel (E.), Addition v. Diazomethan an Chinone 705.
Peckham (S. F. und H. E.), Best. von Schwefel in Asphalt 630.
Peerenboom, Erwiderung auf vorstehende Veröffentlichung 455.
Pélabon (H.), Dissociation d. Quecksilberoxyds 15.
Pelgry (R.), siehe: Holde (D.).
Pellet, Unstatthaftigkeit d. Gebrauches v. Bleiessig zur Klärung v. Fll., die reduzierenden Zuckerarten enthalten 453.
Pellet (H.), Titration des Eisens in salzsaurer Lsg. 227. — Best. reduzierender Zucker in Most u. Wein 573. — Best. d. Zuckers im Harn 574.
Penfield (S. L.) und Foote (H. W.), Chem. Zus. d. Turmalins 490.
Penfield (S. L.) und Warren (C. H.), Parisit 401. 1062. — Mineralien aus d. Zinkminen v. Franklin 1136.
v. Perger (H.), Riechstoffe [811].
Perkin (A. G.), Skoparin 126. — Färbende Materie d. Baumwollenblüten 256. 624.
Perkin (A. G.) und Newbury (F. G.), Farbstoffe v. Genista tinctoria u. Calluna vulgaris 258. 670.
Perkin jr. (W. H.), siehe: Auden (H. A.); siehe: Carpenter (H. C. H.).
Perkin jr. (W. H.) und Thorpe (J. F.), Konst. d. Isocamphorons. 833.
Perl (J.) & Co., Dauernd zündende Platinpillen 855*.
Pesci (L.), Sulfid u. Hyposulfit des Merkurophenyls 481. — Stickstoffquecksilberverbb. 699.
Peter (A. H.), Darst. gemischter Äther 30.
Peterkin (J. D.), siehe: Dixon (H. B.).
Peters (C. A.), siehe: Gooch (F. A.).
Peters (F.), Ein neues elektrolytisches Stativ 1085.
Petren (J.), Valeriit 269.
Petrenko-Kritschenko (P.), Tetrahydropyronverbb. 186. 647.
Petrenko-Kritschenko (P.) u. Bloch (M.), Kondensation v. Acetondicarbons. mit p-Nitrobenzaldehyd 187. — Kondensation v. Acetondicarbons. mit m-Chlorbenzaldehyd 187.
Petrenko-Kritschenko (P.) u. Plotnikow (D.), Kondensation von Acetondicarbons. mit Benzaldehyd 187.
Petrenko-Kritschenko (P.) u. Rosenzweig (S.), Hydroxylaminderivate der Tetrahydropyronverbb. 209.
Petrenko-Kritschenko (P.) u. Poppel (K.), Kondensation v. Acetondicarbonsäuremethylester mit Benzaldehyd und Methylsalicylaldehyd 188.
Petrenko-Kritschenko (P.) u. Rosenzweig (J.), Hydroxylaminderivate von Tetrahydropyronverbb. 476.
Petry (E.), Chemie maligner Geschwülste 267.
Pettendorfer (A.), siehe: Bleibinhaus (J.).
Pettersson (A.), Konservieren v. Fleisch u. Fisch mit Salzen 1031.
Pettit (J. H.), Minimum d. Siedepunktskurve u. Zus. d. Dampfes von Flüssigkeitspaaren 694.
Pfeifer, siehe: Möller.
Pfeiffer (O.), Best. d. Benzoldampfes im Leuchtgas 976.
Pfeiffer (Th.), Franke (E.), Lemmermann (O.) u. Schillbach (H.), Wrkg. d. organ. Stickstoffs, spez. d. Stallmiststickstoffs bei d. Düngung 66.
Pflüger (E.), Kann bei vollkommener Entziehung der Nahrung der Glykogengehalt im Tierkörper zunehmen? 61. — Best. d. Glykogens 573.
Pflüger (E.) u. Nerking (J.), Best. des Glykogens 572.
Pfuhl (E.), Formaldehyddesinfektion im Felde 398. — Entwickelungsfähigkeit d. Typhusbacillen 447. — Keimgehalt des Grundwassers 968.
Pharmazeutisches Institut L. W. Gans, Gewinnung d. wirksamen Schilddrüsensubstanz 925*. — Darst. mit Chlor substituierter Eiweifsderivv. 926*.

Phillips (A. H.), Der Trapp v. Rocky-Hill 842.
Philips (P. Ph.), siehe: Meldola (R.).
Phinney (J. J.), siehe: Jackson (C. L.).
Piccini (A.), Das periodische System v. Mendelejeff 411.
Piccinini (A.), Einw. v. Diazoessigester auf Pyrrol, n-Methylpyrrol und einige Indole 425. — Konst. d. Alkaloide des Granatbaumes 479. 808. — Ein flüssiges Alkaloid, enthalten in d. Granatwurzelrinde 879. 1125.
Piccinini (A.) und Quartaroli (A.), Methylgranatylamine 828.
Pich (F.), Trockenkammer 952*.
Pick (E. P.), Die peptischen Spaltungsprodd. d. Fibrins 838.
Pickard (R. H.), siehe: Thiele (J.).
Pieper (C.), Trockenmaschine 78*.
Pierron (P.), Elektrolyse d. Ammoniumthiosulfats 87. — Elektrolytische Reduktion von nitrierten Fettderivv. 700. — Siehe: Daniel (A.).
Pietzner (C.), Photokeramisches Schmelzfarbenreliefbild 894*.
Pik (M.), Darst. v. Glasrohren 984*.
Pillet (L.), siehe: Charabot (E.).
Pinnow (J.), Darst. reiner tertiärer Aniline u. tetraalkylierter aromatischer Diamine 101. — Darst. d. α-Dinitrodimethylanilins 189.
Pinnow (J.) u. Sämann (C.), Oxydation von Halogenalkylaten d. Benzimidazole 656.
Pissarjewsky (L.), siehe: Melikoff (P.).
Pitlinski (P.), siehe: Imme jr. (C.).
Pitt (A. E.), siehe: Hewitt (J. Th.).
Plancher (G.) u. Bettinelli (D.), α-β-β-Trimethylindolenin 436.
Platsch (M.), siehe: Rosenheim (A.).
Plotnikow (D.), siehe: Petrenko-Kritschenko (P.).
Poincaré (H.), Cinématique et Mécanismes, Potentiel et Mécanisme des fluides [351].
Polenske (E.), Amerikanische Konservierungsmittel für Fleisch 401.
Pollacci (G.), Ggw. v. Formaldehyd in d. Pflanzen 881.
Pommerehne (H.), Damascenin 669.
Pond (F. J.), Maxwell (O. P.) u. Norman (G. M.), Einw. v. Natriummethylat auf Dibromide v. Propenylverbb. u. v. ungesättigten Ketonen 1117.
Ponsolle (N.), Vervielfältigungsapp. 501*.
Ponsot (A.), Anw. v. Kryohydraten 358. — Zusatz zur Mitteilung über d. kryoskopischen Messungen 693.
Ponzio (G.), Ketopseudonitrol 33. 419. — Oxydation d. Hydrazoxime 432. 433. 434.
Ponzio (G.) und de Gaspari (A.), Umwandlung d. Ketone in α-Diketone 524.
Pool (J. F.), Best. v. Salpeters. 227.
Pope (W. J.), Dextro-ac-tetrahydro-β-naphtylamin 255. — Spaltung v. Campheroxim 1123. — Siehe: Kipping (F. S.); siehe: Kipping (J. S.).
Pope (W. J.) und Harvey (A. W.), Homogenität v. d-l-α-Phenäthylamin-d-camphersulfonat 1123.
Pope (W. J.) u. Rich (E. M.), Spaltung v. racemischem Tetrahydro-p-toluchinaldin in seine optisch-aktiven Komponenten 255. — Spaltung von Tetrahydro-p-toluchinaldin 1123.
Pope (W. J.) u. Peachey (S. J.), Tetrahydrochinaldine 120. — Dextro- u. Lävobenzylphenylallylmethylammoniumjodide u. -bromide 1112. — Spaltung des Tetrahydrochinaldins 1123. — Unterscheidung zwischen nichtracemischen u. racemischen Fll. 1124.
Poppel (K.), siehe: Petrenko-Kritschenko (P.).
v. d. Poppenburg (J.), Kühlwand mit Einsatz 78*.
Posner (Th.), Merkaptole u. Disulfone d. Ketose. 1055.
Posner (Th.) und Fahrenhorst (J.), Amidosulfonal u. Derivv., sowie Homologe desselben 999.
Possetto (G.), Rasche Best. von Zucker in Fettsubstanzen 977.
Pottevin (H.), La saccharification de l'amidon par la distase du malt [278]. [351]. — Verzuckerung der Stärke 644. — Maltodextrin 864. — Isomaltose 1023.
Pouget, Volumetrische Best. des Zinks 349. — Metallische Sulfantimonite 359.
Poulenc (C.), Les nouveautés chim. pour 1899 [278].
Pouret, Kryoskopie d. Butter und Margarine 540.
Pouret (Ch.), siehe: Mouneyrat (A.).
Pozzi-Escot (E.), Mikrochemische Analyse 973.
Prager (A.), Verfälschung v. Schweineschmalz mit Baumwollsamenöl 971.
Pratt (J. H.), Abscheidung des Aluminiums aus geschmolzenem Magmen und Bildg. des Korunds 809.
Precht (J.), Gültigkeit d. Bunsen-Roscoe'schen Gesetzes für Bromsilbergelatine 276.
Preis (K.), Analysen einiger böhmischer Mineralien 221.
Prescott (A. B.), siehe: Gordin (H. M.).
Preufs, siehe: Ritthausen (H.).
Preyer (G.), Darst. v. Pastillen 981*.
Prianischnikow (D. N.), Eiweifszerfall u. Atmung 670.
Prianischnikow (N.), Eiweifszerfall u. Eiweifsrückbildung in d. Pflanzen 57.
Přibram (R.) u. Gregor (G.), Harnanalyse 793.
Price (W.), Darst. v. Ziegeln u. dgl. 498*.
Priesemuth, Rührer 577.

Prinz (A. H.), Haber (H.), Tomischka (E.) u. v. Brenner (J.), Aufbereitung v. Pflanzenfasern 895*.
Prior (E.), Thermoregulator 505. — Grenze d. Nachweisbarkeit von Malzsurrogaten im Bier 729.
Prior (G. T.), Sphärostilbit 270.
Prior (G. T.) u. Spencer (L. J.), Zinn führender Argyrodit aus Boliva 268.
Pritzkow (W.), siehe: Duden (P.).
Přiwoznik (E.), Scheidung v. platinhaltigem Golde 539.
Proca (G.), siehe: Istrati (C.).
Prosin (M.), siehe: Ssabanejeff (A.).
Prunier (L.), Les Médicaments chimiques [796].
Pszczolka (L.), siehe: Daelen (R. M.).
Psscsolka (L.) und Daelen (R. M.), Darst. v. Flufseisen aus Roheisen 813*.
Puaux, siehe: Roeser.
Pullman (J.) u. (E. E.), Äschern v. Häuten u. Fellen 279*.
Pum (G.), Schwammersatzmittel 856*.
Pyrocide Tamping Co., Besetzen von Bohrlöchern 892*.

Quartaroli (A.), siehe: Piccinini (A.).

Raabe, Destillationsvorlagen 577.
Raabe (F. F.), Normalien für Geräte d. Chemikers 1081.
Radcliffe (L. G.), siehe: Marchlewski (L.).
Ragosin (V. J.), Die rationelle Dest. u. Verarbeitung v. Erdölen [1144].
Ragosin (V. J.) u. Aisinman (S.), Rationelle Dest. u. Verarbeitung von Roherdölen 326. 545. 734.
Raikow (P. N.), Vorkommen von chlorhaltigen organischen Verbb. im Kottonöl 1069.
Ramel, siehe: Bonnet.
Ramm (E.) u. Möller (E.), Fütterungsverss. mit Brauerschlempe an Milchkühe 1185.
Ramsay (W.) u. Zilliacus (A.), Monazit 75.
Raoult, Kryoskopische Messungen 358.
Rapp (R.), siehe: Buchner (E.).
Rath (W.), siehe: Wallach (O.).
Rathjen (A.), siehe: Jannasch (P.).
Rauschenbusch (M.), Rohmaterial für Asphaltstampfarbeiten 815*.
de Ravel (L.), Carbidzufuhr an Acetylenentwicklern 600*.
Raymond (A.), siehe: Garnier (E.).
Reach (F.), Tyrosin als Spaltungsprod. d. Eiweifskörper 1030.
Recchi (V.), siehe: Ampola (G.).
Recht (H.), Laugetrommel 598*.
Recoura (A.), Chromiacetat 416. 475. — Die isomeren Zustände d. Chromiacetats 523.
Reeb (M.), Die wirksamen Bestandteile d. Goldlacks 917.
Reese (Ch. L.), Einw. von Chroms. auf Wasserstoff 603.
Reformatsky (S. N.) u. Michailenko (J. J.), Tafeln der qualitativen chem. Analyse [921].
Reichard (C.), Mafsanalytische Best. d. Mangans 886.
Reid (E. E.), Wertbest. d. Saccharins 231.
Reinders (W.) u. Ringer (W. E.), Substitution d. Nitrogruppe durch Oxmethyl u. Oxäthyl 868.
Reinganum (M.), Theorie u. Aufstellung einer Zustandsgleichung 955.
Reinhardt (H.), m-Kresol synth. „Kalle“ 1131.
Reinhardt (K.), Konservieren v. Eiern 1007*.
Reinhold (T.), Entpich- u. Pichapp. 891*.
Reinisch, Krystallform der γ-Methyl-γ-phenylitakons. 614. — Krystallform d. γ-Methyl-γ-phenylitakonsäureanhydrids 614.
Reisch (R.), Bindungswechsel bei den Homologen d. Phloroglucins 760.
Reiser (N.), Wollartige Fasern aus Jute, Hanf, Flachs u. dgl. 894*.
Retemeyer (M.), Zündband 687*.
Reuleaux (J.), siehe: Laughlin (A.).
Reuling (W.), Rechtsgutachten, betreffend die patentrechtliche Unabhängigkeit des Ziegler'schen Veilchenölverfahrens vom Jononpatent [158].
Reuter (A.), Krystallographische Unters. einiger organ. Verbb. 178.
Reverdin (F.) u. Eckhard (F.), Chloranisidine u. m-Chloranisol 905.
Rhind (F.) u. Bridgeport Brass Comp., Acetylenentwickler 498*.
Rhodin (J. G. A.), Elektrolyse v. Salzlsgg. 80*.
Rhus Compagnie, Darst. eines Lackes aus Kautschuk 327*.
Riban (J.), Best. d. Phosphorwasserstoffs in Gasgemischen 227.
Ricca-Rosellini (E.), s.: Manuelli (C.).
Rich (E. M.), siehe: Pope (W. J.).
Richards (J. W.), s.: Roepper (Ch. W.).
Richards (Th. W.), Elektrischer Trockenofen 505.
Richards (Th. W.) u. Baxter (G. P.), Atomgew. v. Kobalt 606. 1045.
Richards (Th. W.) u. Cushman (A. S.), Revision d. Atomgew. v. Nickel 14.
Richmond (H. D.), Zus. v. Milch 565. — Best. v. Alkohol u. Äther bei Ggw. v. Petroläther 572.
Richmond (H. D.) und O'Shaugnessy (F. R.), Eine mögliche Fehlerquelle bei der abgeänderten Leffmann-Beam'schen Methode zur Fettbest. in Milch 230.
Richmond (H. D.) und Rosier (C. H.),

Best. d. Fettes in d. Milch unter Anw. v. PAe. als Lösungsmittel 456.
Richmond (J. F. G.), Beförderung lebender Fische 890*.
Richter (G.), Glasschmelz- und Arbeitsanlage 498*.
Richter (M. M.), Lexikon d. Kohlenstoffverbb. [797].
Rickmann (R.), Acetylenentwickler 600*.
Riedenour (W. E.), Wasserstoffsuperoxyd als Reagens für Salicyls. 848.
Riechelmann (R.), Best. d. Ferrocyans in gebrauchten Gasreinigungsmassen 144.
Riederer (E. J.), Elektrolytische Best. v. Zink bei Ggw. v. Mangan 632.
Rieffel (A.), Acetylenentwickler 499*.
Riegler, Best. der Carbols. und anderer Phenole 322.
Riepe (E.), Darst. v. Cyankali 1080*.
Rigaut (A.), siehe: Lang (W. R.).
de Righi (E.), siehe: Mannelli (C.).
Rijn, siehe: Van Rijn.
Rimbach (E.), Spaltung u. Eigenschaften d. Mandels. 803.
Rimini (E.), Best. von Hydrazin 455. — Farbenrk. v. Vinylalkohol 474.
Ringer (W. E.), Bereitung v. o-Oxmethylbenzonitril 869.
Ringer (W. E.), siehe: Reinders (W.).
Ritthausen (H.), Eiweifskörper d. Weizenklebers 125. — Löslichkeit v. Eiweifskörpern in Glycerin 125. — Zus. d. Vicins 125. — Divicin 125.
Ritthausen (H.) u. Preufs, Zus. d. Convicins 125.
Riva (C.), Mineralien v. Rosas 785.
Rivage, Gasentwickelungsapp. 161.
Rivals, siehe: Delépine.
Robert (H. P. J. P.), Etude chimique et thérapeutique sur l'Acide picrique [1144].
Robson (W. G.), siehe: Kuenen (J. P.).
Rodewald (H.) u. Kattein (A.) Darst. v. Stärkelsgg. 419.
Röder (E. H. Th.), siehe: Hausmann (O. E. H.).
Roeder (F.), siehe: Graebe (C.).
Röhmann (F.) u. Steinitz (F.), Best. d. Eisens in organ. Substanzen 792.
Röhrs (H. u. E.), Glühlichtbrenner 855*.
Roelofsen, siehe: Gattermann (L.).
Roepper (Ch. W.) u. Richards (J. W.), Elektrolytische Darst. v. Verbb. durch Wechselstrom 1071*.
Rösel (R.), Jodbest. im Harn u. Resorption v. Jodolen einer Jodoleiweifsverb. 681.
Roeser u. Puaux, Analyse des Gummis d. Grevillea robusta 1023.
Rössing (R.), Nachw. von Saccharin in Bier etc. 274.
Rössler (O.), Gesundheitsgefährliche Unterkleidung 485.
Rössner (H.), siehe: Thiele (J.).
Rötzsch (O.), Prefsflügel für Schnitzelpressen 501*.
Rogóyski (C.), Konservierung u. relativer Wert d. Stalldüngerstickstoffes 533.
Rohland (P.), Hydratation des Calciumoxyds 174. — Chromichlorid 175. — Rkk. im indirekten Lichte 357.
Roland (A.), siehe: Mazzara (G.).
Rolffs & Co., Hervorbringung v. Farbmustern auf Geweben durch Druck 895*.
Roloff (M.), Einfl. d. Lichtes auf allotrope Umwandlungen 241.
Rom (A.), Gewinnung v. Torffasern 500*.
Rondelli (A.), siehe: Abba (F.).
Roos (E.), Schilddrüse 562.
Roozeboom (H. W. B.), Erkennung von Racemkörpern 802.
Roscoe (H. E.), Schorlemmer (C.) und Brühl (J. W.), Ausführliches Lehrbuch d. Chemie [797].
Rose (J. L.), siehe: Auden (H. A.).
Rosemann (R.), Die angebliche eiweifssparende Wrkg. d. Alkohols 915.
Rosenheim (A.), Neuer Aspirator 161. — Einw. anorgan. Metallss. auf organ. Säuren 23. 182.
Rosenheim (A.) und Bierbrauer (K.), Verbb. d. Antimontrioxyds u. Wismutoxyds mit Alkalioxalaten 24.
Rosenheim (A.) und Liebknecht (O.), Jods. u. Überjods. 580.
Rosenheim (A.) u. Lienau (H.), Alkaliuranyloxalate 23.
Rosenheim (A.) u. Platsch (M.), Zinnoxalsaure Salze 24.
Rosenheim (A.) u. Sasserath (E. A.), Osmium 522.
Rosenthal (K. E.) und Billwiller (J.), Dichten d. Wandungen u. Stofsflächen v. Rohrleitungen, Gasbehältern u. dgl. 1005*.
Rosenzweig (J.), siehe: Petrenko-Kritschenko (P.).
Rosenzweig (S.), siehe: Petrenko-Kritschenko (P.).
Rosenqvist (E.), Zuckerbildung aus Fett 450.
Roser (W.), Narkotin 1125.
Rosier (C. H.), s.: Richmond (H. D.).
Rossbach (J.), siehe: Pauly (H.).
Rost (E.), Schicksal d. o-Oxychinolins 396. — Ausscheidung d. Borax 1030.
Roth (G.) u. Krnka (K.), Wolframgeschofs 984*.
Rothgiefser (G.), Prefsgasbeleuchtung 853*.
Rotschky (G.), Befestigung für Polklemmen 799*.
Rougy (M.), Neue gefärbte Hydrazone 202.
Roussel (J.), Traité pratique d'analyse chim. et micrographique des Vins [797].
Rózycki (A.), s.: v. Kostanecki (S.).
Rózycki (L.), Di-tert.-butylpyrogallol 757.

Rubenovitch (E.), Einw. von Phosphorwasserstoff auf Kupfer 176. — Wrkg. d. Phosphorwasserstoffs auf d. Kupferoxyd, -oxydhydrat u. -carbonat 555.
Rubner (M.), Heubner (O.), Bendix, Spitta u Wolpert, Künstl. Ernährung eines normalen und eines atrophischen Säuglings 445.
Rudolph (Ch.), Darst. v. Chlor-α-naphtalinmonosulfos. 949*. — Darst. von α_1-β_3-Dioxynaphtalin-α_2-sulfos. 1038*.
Rudolphs (J.) u. Landin (J.), Erzeugung gesinterter Erzbriketts 984*.
Rücker (K.), siehe: Werner (A.).
Rühl (L.), Belebung v. Leitungsw. durch Kohlens. 500*. 1006*.
Rünzi, siehe: Körber.
Ruff (O.), Oxyglucons. 702. — Darst. der einbasischen Säuren d. Zuckergruppe 703.
Ruffin (A.), Fälschung der Cichorie 218. — Unters. v. Kakaobutter 977.
Ruhemann (S.) u. Cunnington (A. V.), Kondensation v. Äthylsalzen d. Säuren aus d. Acetylenreihe v. Ketoverbb. 248. 608. — Unterss. d. Säuren d. Acetylenreihe 1017.
Ruhemann (S.) und Stapletan (H. E.), Bildg. v. Tetrazolin 1117.
Rullmann (W.), Einfl. d. Laboratoriumsluft bei d. Züchtung v. Nitrobakterien 1061.
Rung (F.), siehe: Binz (A.).
Runge (P.), Ofen zum Brennen von Cement, Kalk etc. 984*.
Russell (E. J.), siehe: Dixon (H. B.).
Russwurm, Best. der Salpeters. im W. 593. — Wiedergewinnung v. Quecksilber aus grauer Salbe 627. — Zersetzlichkeit verdünnter Kaliumnitritlösungen 627. — Best. v. Chloralhydrat. u. Morphin 794. — Siehe: Schneider.
Russwurm (K.), Kondensation d. Desoxybenzoïns mit Bernsteinsäureester 616.
Russwurm (K.) u. Schulz (J.), Kondensation d. Dibenzylketons mit Bernsteinsäureester 617.
Rusting (C.), Best. d. Hydrastins in Extractum Hydrastis fluidum 156.
Rusting (N.), Jodvasogen 532.
Ryan (H.), Glucoside 1124.

Sabatier (P.), Basische, gemischte Argento-Cuprisalze 471.
Sabanejeff, siehe: Ssabanejeff.
Sabbatani (L.), Acetondicarbons. und Citronens. 22. — Tetramethylcyanpyridon 528.
Sacharoff (N.), Verss. über Enzyme 723.
Sachs (F.), Darst. v. Oxymethylphtalimid 951*. — Siehe: Ehrlich (P.).
Sackhoff (E.), Kühlraum 736*.
Sächsische Glaswerke Aktiengesellschaft, Glastafeln mit vertiefter oder erhabener Schrift 852*.
Sächsische Maschinenfabrik, Stampfkastenbodenantrieb für Koksofenbeschickungsmaschinen 855*.
Sämann (C.), siehe: Pinnow (J.).
Salaskin (S.), Erwiderung auf eine Erwiderung v. Schöndorff 392.
Salaskin (S.) u. Zaleski (J.), Harnstoffbest. im Harn 573.
Salcher (R. M.), s.: Goldschmidt (H.).
Saleski (B.), Schwefelgehalt d. Cerealien 489.
Salkowski (E.), Kleinere Mitteilungen 262. — Pentosen im Harn 394. — Antiseptische Wrkg. v. Salicylaldehyd und Benzoësäureanhydrid 674.
Salomon (E.), siehe: Coehn (A.).
Salvadori (R.), Elektromotorische Kraft einiger Systeme v. Konzentrationsketten u. v. Kupfer-Zinkketten mit organ. Lsgg. 509. — Siehe: Nasini (R.).
Salzberger (C.), Entfernen v. Sand 980*.
Samoilow (J.), Beresowit 678.
Sander (W.), Beziehungen d. allgemeinen Eigenschaften der Elemente zu deren Atomgeww. 955.
Sanders (R. D.), Darst. von Draht auf elektrolytischem Wege 982*.
Sargeant (F. P.), Prüfung des Chloralhydrats 848.
Sargent (C. L.), siehe: Wheeler (H. J.).
Sargent (G. W.), Best. d. Bors. in Turmalin 886. — Best. v. Nickel im Nickelstahl 886.
Sarghel (J.), Elektrolyse d. Bromide der Erdalkalien 642.
Sarles (E. H.), Farbe v. Chlorlsgg. 1092.
Sasserath (E. A.), siehe: Rosenheim (A.).
Sauerbrey (R.), Mehrkörperverdampfapp. 1007*.
Saurel (P.), Maxwell's Theorem 170. — Beweis v. zwei Theoremen der Elektrostatik 170.
Savigny, siehe: Bonnet.
Saytzeff (A.), Platinlagerstätten am Ural 220.
Scarlata (G.), Best. d. Schwefels u. des Kupfersulfats in d. antiphylloxerischen Mischungen 140.
Schaaf (M. und E.), Darst. von flüchtige Stoffe enthaltenden Seifen 1006*.
Schaar-Rosenberg, siehe: Gattermann (L.).
Schaefer (A.), siehe: Wallach (O.).
Schaefer (G. B.), Neue Prüfungsmethode für Cocaïn 404.
Schaefer (G. L.), Chromsäureprobe des Cocaïns 887.
Schaefer (J.), Flaschenverschlufs für Sterilisierungszwecke 1007*.
Schaer (E.), Anw. v. Chloralhydrat bei Alkaloidbest. 975.
Schaer (E. C. F.), siehe: Kahlbau-W. A.).

Schall (C.), Reibung von Lsgg. einiger Ester in unterkühltem Thymol 465. — Elektrolyse v. Benzoës. 477.
Schaller (R.), Gaswaschapp. u. CO_2-Best. 897.
Schattenfroh (A.), Die bakterienfeindlichen Stoffe d. Leukocyten 136.
Schattenfroh (A.) u. Grafsberger (R.), Buttersäuregärung 1060.
Schatz (N.), siehe: Kondakow (J.).
Schaum (K.), Demonstration einiger Umwandlungserscheinungen 5. — Silberkeimwrkg. beim Entwickelungsvorgang 276. — Hylotrop-isomere Körperformen 578. — Die Arten d. Isomerie [797].
Scheij (L. T. C.), Synthetisch gewonnene Neutralester d. Glycerins 20.
Schelenz (H.), Pharmakognostische Karte für d. Arzneibücher Europas u. d. Ver. Staaten [797].
Schenck (R.) u. Schneider (F.), Krystallinische Fll. 409.
Schenk (R.), Fl. Krystalle 4.
Schenke (V.), Bestimmungsarten d. Kohlens. im Ätzkalk 494.
Scherpe, siehe: Brandl.
Scherpe (R.), Die chemischen Veränderungen d. Roggens u. Weizens beim Schimmeln u. Auswachsen 398.
Schiff (H.), Polyaspartss. 301. 476. — Amygdalinamidoxim 992. — Methylenasparagin 1103.
Schiff (H.) u. Marzichi (G.), Amidierung d. Oktasparts. 301.
Schiff (H.) u. Sevieri (S.), Desamidierung d. Polyaspartss. 301.
Schiff (R.), Darst. u. Konfiguration der sechs isomeren inaktiven Benzalbisacetylacetone 964.
Schiffer (F.), siehe: Jellinek (S.).
Schillbach (H.), siehe: Pfeiffer (Th.).
v. Schilling (R.), siehe: Vorländer (D.).
v. Schilling (R.) und Vorländer (D.), Elektrolytische Leitfähigkeit der Hydroresorcine u. δ-Ketonss. 601.
Schimmel & Co., Ätherische Öle 879.
Schirm (C. C.) u. Lessing (O.), Darst. keramischer Massen 599*.
Schlesinger (A.), siehe: Bülow (C.).
Schlesische Glasmanufaktur Menke & Co., Muffelofen zum Einbrennen von Druckluft in Gasleitungen 1074*.
Schleufsner (K.), siehe: Thiele (J.).
Schlossberg (S.), s.: Liebermann (C.).
Schluck (E.), Aufdrucken von Maserung 1076*.
Schlüter (F.), Regulierspund 891*.
Schlumberger (E.), Die kondensierten Metallhydrate 10.
Schmid (M.), Langsiebpapiermaschinen 894*.
Schmidt (A.), Kontinuierlich wirkender Färbebottich mit mehreren Färbezellen 550*.
Schmidt (H.) u. Landini (J.), Gerben bei steigender Konzentration der Brühe 1006*.
Schmidt (J.), Pyrazolgruppe [1581. — Reduktion d. Nitrobenzols mit Natrium 1110. — Einw. v. Natrium auf p-Nitrotoluol 1110.
Schmidt (O.), Darst. v. Kunstbutter 240*.
Schmidt (P.), siehe: Krüger (M.); siehe: Wislicenus (J.).
Schmiedeberg (O.), Nukleïns. aus der Lachsmilch 721.
Schneckloth (H.), siehe: Wilson (C. L.).
Schneevogl (M.), Säure- und gasdichte Anschlufsvorrichtung für die Leitungsdrähte bei Primär- u. Sekundärelementen 799*.
Schneider u. Russwurm, Wiederherstellung klebender Ölleinwand 627.
Schneider (F.), siehe: Schenck (R.).
Schneider (H.), Anilinfarbenrk. d. Blutes 266.
Schneider (J.), Desinfektionswirkung d. Glykoformals 1129.
Schneider (M.), Einw. v. Chlor auf die Homologen d. Phloroglucins 759.
Schneidewind (W.), siehe: Krüger (W.).
Schoen (C.), siehe: Wallach (S.) & Co.
Schönbein (C. F.), siehe: v. Liebig (J.).
Scholl (H.), Veränderungen v. Jodsilber im Licht 165.
Scholtz (M.), Benutzung d. Alkaloidsuperjodide zur Best. der Alkaloide 156. — Best. d. Alkaloide mittels titrierter Jodlsg. 274. — Überführung d. Oxime ungesättigter Ketone in Pyridinderivv. 310. — Sterische Hinderung chem. Rkk. 708. — Der Einflufs der Raumerfüllung der Atomgruppen auf d. Verlauf chem. Rkk. [1144].
Scholtz (W.), Nachw. v. Arsen auf biologischem Wege 1082.
Schoorl (N.), Jodometrische Zuckerbest. mittels Fehling'scher Lsg. 405.
Schorlemmer (C.), siehe: Roscoe (H. E.).
Schotte (F.), Kohlung und Desoxydation v. Flufseisen 984*.
Schou (C. V.), siehe: Budde (C. C. L. G.).
Schreiber (C.) u. Zetzsche (F.), Prüfung v. Terpentinöl auf einen Mineralölzusatz 594.
Schreiber (E.), Harns. unter physiolog. u. patholog. Bedingungen [597].
Schreinemakers (F. A. H.), Gleichgew. im System: W., Phenol u. Anilin 696. — Gleichgewicht in Systemen mit drei Komponenten 1015.
Schreiner (O.) u. Kremers (E.), Nitrosoderivv. v. Caryophyllen und Cadinen 943. 1119.

Schroeder (C.), Verschlufsvorrichtung für Unterwind-Schachtöfen 498*.
Schroeder (K.), Ferrocyankalium als Urmafs für die mafsanalyt. Eisenbest. 272.
Schroeder van der Kolk, Tabellen zur mikrokryst. Krystallbest. [1144].
Schryver (S. B.), Darst. saurer Phenolsalze zweibasischer SS. 92. 372. — Analyse käuflicher Phenole 350.
Schükarew (A.), Das elektrolytische Potential u. seine Anw. 744.
Schüler (G.), Darst. v. hochprozentigem Doppelsuperphosphat 1073*.
Schümann (M.), siehe: Hantzsch (A.).
Schütte (H.), Best. d. gebundenen Kohlens., bezw. des in der Ackererde enthaltenen kohlensauren Kalkes 682.
Schultze (H. S.), Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink 13. — Leitvermögen v. geschmolzenem Chlorzink 14.
Schulz (F. A.), Röhrentrockner 736*.
Schulz (F. N.), Stoffwechsel bei unzureichender Ernährung 345.
Schulz (F. N.) u. Falk (O.), Phosphorsäureausscheidung nach Kastration 60.
Schulz (J.), siehe: Russwurm (K.).
Schulze (E.), Verbreitung d. Rohrzuckers in d. Pflanzen 258.
Schunck (C. A.), Die gelben Chlorophyll begleitenden Farbstoffe 343.
Schuster (H.), siehe: Kurovszky (S.).
Schuyten (C.), Doppelchlorür v. Kupfer u. Antipyyrin 37. — Benzopyrine 38. — Konst. d. Salipyrine 38.
Schwab (L.), Desinfektionskraft einiger Anytolpräparate 486.
Schwarz (F.), siehe: Mirau (E.).
Schwarz (Ph.), siehe: Zincke (Th.).
Scriba (W.), Transportwalze für Papier- u. Stoffbahnen 894*.
Sebald (F.), Darst. von Erdalkalimetallcarbiden 496*.
Sebaldt (F.), siehe: Hantzsch (A.).
Sebelien, Exsikkator 577.
Semenoff, siehe: Ssemenoff.
Sébillot (A.), Elektrischer Ofen 981*. — Acetylenentwickler 1006*.
Šebor (J.), siehe: Votoček (E.).
Seegen (J.), Einige in d. Leber vorhandene, durch Säure in Zucker umwandelbare Substanzen 58.
Seel (E.), siehe: v. Pechmann (H.).
Seeländer, siehe: Weber.
Seelos (H.), Reinigung der Stärkefabrikwässer [158].
Seemann (L.), siehe: Vanino (L.).
Seitz (E.), siehe: Bullnheimer (F.).
Seitz (W.), siehe: Abegg (R.).
Sell (W. J.) u. Dootson (F. W.), Einw. v. Chlor auf Pyridinhydrochloride 1055.
Sell (W. J.) u. Jackson (H.), Synthese einiger β-β'-Dipyridylderivv. 120.
Selve, siehe: Basse.
Sendtner (R.), siehe: Juckenack (A.).
Sergejeff, siehe: Ssergejeff.
Sernow (W.), Bromhexahydro-o-toluyls. 99.
Serra (E.), Bereitung d. Tetrachlormethans 1098. — Siehe: Oddo (G.).
Sevieri (S.), siehe: Schiff (H.).
Seyewetz (A.), siehe: Lumière (A. und L.).
Seyler (H.), siehe: Limpricht (J.).
Shengle (J. C.) u. Smith (E. F.), Fällung v. Kupfer durch Zink 885.
Shimer (P. W.), Kohlenstoffverbrennung in einem Platintiegel 458. — Vereinfachter Reduzierapp. 632.
Shorey (E. C.). Xanthinbasen in Rohrzucker 440.
Shukoff (A. A.), Best. d. Erstarrungstemperatur 224.
Shukoff (A. A.) u. Nogin (K. J.), Seifenanalyse 1140.
Shuttleworth (A. E.) u. Tollens (B.), Veraschung pflanzl. u. tierischer Stoffe 144.
Sieg, Bruttoformel d. Akkumulators 857.
Siegfried (M.), Antipepton 259.
Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Verfahren zum reduzierenden Schmelzen 79*. — Behandlung v. Elektrodenkohlen für elektrische Öfen 551*. — Frittröhre mit Chromfüllung 800*. — Geruchlose, lösliche Kartoffelstärke 892*.
Sievert (P. Th.), Darst. von Glastafeln 598*. — Verzierte Glastafeln 816*. — Glastafeln mit Metallüberzug 816*.
Sieverts (A.), siehe: Wallach (O.).
Sieverts (R.), siehe: Wallach (O.).
Sieverts (W. H. A.), Formung u. Festlegung v. Glühkörpern 855*.
Sillevoldt, siehe: Van Sillevoldt.
Silver Spring Bleaching & Dyeing Comp., Verdeckte Musterfigg. auf dunklem Grunde 550*.
Simon (H.), Zentrifugaltrockenvorrichtung 463*.
Simonis (H.), Neue Darst. d. Mucobrom- u. Mucochlors. 362.
Siringo (G.), Best. d. Salzs. im Mageninhalt 538.
Sjögren (H.), Bildg. d. Manganosits und Periklas v. Långban 268.
Sjollema (B.), Ein Deriv. d. d-Glucosamins 249.
Sjollema (P.), Düngungsverss. mit Kartoffeln 68.
Skchiwan, Hefen im Organismus 1031
Skertchly (W. P.), siehe: Hehner (O.).
Skiba W.), siehe: Werner (A.).
Skirrow (F. W.), siehe: Cohen (J. B.).
Skoglund (J. V.), Darst. reiner Salpeters. 800*.
Skraup (Z. H.), Cellulose u. Stärke 752 — Isomerien in d. Cinchoningruppe 777 — Umwandlung des Cinchonins in α-Isocinchonin 778.

Slama (F.), Halogenderivv. d. Anthragallols 966. — Darst. eines Oxystyrogallos 967.
Slawinski (K.), siehe: Wagner (G.).
Sleen, siehe: Van der Sleen.
Sloane (T. O'C.), Liquid Air and the Liquefaction of Gases [597].
Smetham (A.), Glyceringehalt in Rohglycerin 150. — Jodzahl v. Handelstalgen 150.
Smith, Leitvermögen d. γ-Methyl-γ-phenylbrenzweins. 615.
Smith (A.), Phenylhydrazone d. Benzoins 711. — Kaliumcyanid als Kondensationsmittel 1027.
Smith (E. F.), Beobachtungen über Wolfram 1095. — Siehe: Clarke (Ch. H.); siehe: Fernberger (H. M.); siehe: Foster (A. R.); siehe: Shengle (J. C.). Siehe: Tunnel (R. W.).
Smith (F. H.), Acetylenentwicker 852*.
Smith (F. W.), Dynamit- und Gelatinedynamitanalyse 156.
Smith (J. M.), Sortieren von Holzmasse, Cellulose u. dgl. 894*.
Smith (Ph.), Einw. d. Typhusbacillus auf Milch u. ihr wahrscheinlicher Zusammenhang mit einem zweiten Kohlehydrat in dieser 448. — Best. v. Arsen in Pariser Grün 631.
Smith (W. H.) und Willis (W.), Elektrischer Sammler 982*.
v. Smolan (R.), s.: Smoluchowki (M.).
Smoluchowki (M.) u. v. Smolan (R.), Wärmeleitung in Gasen 353.
Société des carbures métalliques, Elektrische Ofen 79*.
Sodeau (W. H.), Zers. d. Chlorate 243.
Söderbaum (H. G.), Berzelius' Werden und Wachsen [1144].
Söldner, siehe: Camerer (W.).
Soldaïni (A.) u. Bertè (E.), Calciumcitrat und seine Analysen 350. 540. — Analysen v. äther. Ölen 849.
Soldaini (E.), Analysen v. Weinstein u. Weinhefen 150.
Solonina (W.), 1,1-Dimethyl-3-aminobutan 474. — Trennung v. primären, sekundären u. tertiären Aminen 867.
Solonina, siehe: Ssolonina.
Soltsien (P.), Welman'sche Rk. zum Nachw. pflanzlicher Öle 321. — Die Becchi'sche Rk. zur Prüfung auf Baumwollensamenöl 539.
Solvay & Co., Kontinuierliche Elektrolyse v. Alkalisalzen 1071*.
Sommerfeldt (E.), siehe: Mügge (O.).
Sommerschuh (E.), Pflastersteine 814*.
Sonn (S.), App. zur Best. d. Trockensubstanz u. d. Fettgehaltes d. Milch 493.
Sonntag, Ergebnisse d. Weinstatistik für 1897 461.
Sorel (E.), Destillation et rectification industrielles [1144].
Sosnowski (J.), Chemie der Zelle 587.
Sostegni (L.), Phlobaphen aus Traubensamen 443.
Spaeth (E.), Fruchtsäfte 571. — Gefälschter Gries; gefärbte Erbsen; gefälschte Himbeersäfte; Nachw. v. Neutralisationsmitteln im Bier 730.
Spanjer, siehe: Paessler.
Specketer (H.), Quantitative elektrolytische Trennungsmethode der Halogene 630.
Spence (H. K.), Beveridge (A. und S. M.), Acetylenentwickler 853*.
Spencer (L. J.), siehe: Prior (G. T.).
Spennrath (J.), Die Chemie in Industrie, Handwerk u. Gewerbe [1144].
Speranski (N.), Hydrogenisation d. Allylalkohols 181.
Sperber (J.), Leitfaden für d. Unterricht in d. anorg. Chemie [811].
Speyers (C. L.), Van't Hoff's Gleichung u. die Molekulargeww. v. Fll. 602.
Spica (M.), siehe: Angeli (A.).
Spica (M.) u. Angelico (F.), β-Nitrosoindole 717.
Spiegel (L.), Dinitrophenylpyridinchlorid 1054.
Spielvogel (W.), Waschen v. Malz 891*.
Spilker (A.), siehe: Krämer (G.).
Spindler (W.), Bleichen v. Seide 550*.
Spiro (K.), Nachw. u. Vork. d. Glykokolls 571.
Spitta, siehe: Rubner (M.).
Spitta (O.), siehe: Dirksen (H.).
Spitzer (W.), Überführung v. Nukleinbasen in Harns. 214.
Sprankling (C. H. G.), s.: Bone (W. A.).
Spring (W.), Lichtdurchlässigkeit verschiedener Legg. 83. 241. — Einheitlicher Ursprung d. blauen Wasserfarbe 578.
Spruck (W.), siehe: Werner (A.).
Spüller (J.), Eine Schnell-Eggertz-Methode 143.
Ssabanejeff (A.), Dshewachow (A.), Efross (M.), Ginsberg (Z.), Wlassow (A.), Lemke (J.) u. Prosin (M.), Isomerie d. Salze d. Ammoniums, Hydroxylamins u. Hydrazins 32.
Ssemenoff (W.), β-Bromglutars. 28.
Ssergejeff (A.), Neuer Halter für Uhrgläser 162.
Ssolonina, siehe: Solonia.
Ssolonina (A.), siehe: Ipatjew (W.).
Stapleton (H. E.), s.: Ruhemann (S.).
Stark (W.), Ionen verdünnter Schwefels. 468.
Stassano (H.), Zerfall d. Leukocyten 1029.
Stauber (E.), Darst. von Torfbriketts 499*.

Staudenmaier (L.), Darst. v. Graphits. 10. — Graphit 1041.
Stavenhagen (A.), Wolfram 88.
Stebbins jr. (J. H.), Einw. v. Dioxyverbb. auf Thymol-p-sulfons. 620.
Steele (B. D.), siehe: Masson (O.).
Steger (A.), siehe: de Bruyn (C. A. L.).
Steiger (G.), Wasserlöslichkeit gewisser natürl. Silikate 69.
Steiger (G.), siehe: Clarke (F. W.).
Stein (E. A.), Sterilisieren u. Reinigen v. Trink- u. Abwässern 891*.
Steinicke (G.), Acetylenentwickler 1005*.
Steinitz (F.), siehe: Röhmann (F.).
Steinitzer (F.), siehe: Werner (A.).
Stephan (K.), Umwandlung v. Geraniol in Terpineol 667.
Stern (A.), siehe: Busch (M.).
Sternberg (W.), Geschmack u. Chemismus 58.
Sterné (E.), Sättigen v. Fl. mit Gas 1075*.
Stieglitz (J.), u. Mac Kee (R. H.), Darst. v. Alkylisoharnstoffen aus Cyanamiden 111.
Stiehl (W.), Drei Lemongrasölaldehyde 207.
Stiehl (W.), siehe: Wallach (O.).
Stiepel (J.), siehe: Anschütz (R.).
Stillmann (J. M.) und Swain (R. E.). Schmelzwärme des Naphtylamins und Diphenylamins 744.
Stitz (H.), Vakuum-Destillierapp. 78*.
Stobbe (H.), Einw. gesättigter Ketone auf Bernsteinsäureester 26. — Ungesättigte Dicarbonss. aus Ketonen und Bernsteinsäureester 611. — Kondensation d. Benzophenons mit Bernsteinsäureester 612. — Kondensation d. Acetophenons mit Bernsteinsäureester. 614.
Stobbe (H.) u. Heun (G.), γ-Methyl-γ-phenylisoitakonesters. 615.
Stobbe (H.), u. Kohlmann (P.), γ_2-Diphenylitakonsäureanhydrid 613. — γ_2-Diphenylbrenzweins. 613.
Stobbe (H.), u. Nötzel (M.), γ_2-Diphenylakonsäure 613.
Stöber (F.), Titrierbüretten und Scheidetrichter 162.
Stoeckl (K.) u. Vanino (L.), Kolloidale Metalllsgg. 956.
Stoff (G.), Maschine zum Formen von Kugeln, Eiern u. dgl. 500*.
Stohmann (F.), Handbuch d. Zuckerfabrikation [351].
Stoklasa (J.), Physiol. Bedeutung d. Furfuroide im Organismus d. Zuckerrübe 57. — Assimilieren die Alinitbakterien den Luftstickstoff? 132. — Einfl. d. Kalidüngung auf d. Entwickelung d. Zuckerrübe 490. — Analyse des Zuckerrübensamens 1141.
Stolle (F.), Karamelkörper 1021. — Karamel 1099.
Stollé (R.), Das Oxim d. Diphenylharnstoffes 711.
Stoltenberg (N. T.), Elektrische Maßeinheiten [597].
Stoney (G.), Menge d. Sauerstoffs in d. Atmosphäre 7.
Storer (J. J.), Martin (F.) und Eaton (G. O.), Zerkleinern v. Erzen 79*.
Stracke (F. H.), Darst. einer plastischen Masse 500*.
Stramer (W.), siehe: Busch (M.).
Strasser (H.), siehe: Merz (V.).
Strasser (L.), Sammelbatterien 80*.
Straub (W.), Einfl. d. Wasserentziehung auf den Stoffwechsel u. Kreislauf 1003.
Stritar (M. J.), Ein Kondensatiosprod. aus Isobutyraldehyd u. Benzaldehyd 761.
Ström (K.), Zus. d. norwegischen Nadelholzteers 905.
Strömholm (D.), Diäthylendisulfidthetin. 1105.
Strohmer (F.), Bericht üb. d. 3. internat. Kongreſs für angew. Chemie [1143].
Struck (H. R.), Eisbehälter 551*.
Struve (G.), siehe: Decker (W.).
Strzyżowski (C.), Mikrochemie krystallisierter Hämatinverbb. 140. 225.
v. Stubenrauch (A.), Darst. wasserdichter Sprengstoffe 893*.
Stückfärberei Zürich, Buntfärben gewebter Stoffe in regenbogenartiger Schattierung 280*.
Stützel (L.), siehe: Muthmann (W.).
Sturm (H.), Trockenvorrichtung 1039.
Stutzer (A.) u. Hartleb (R.), Die bei d. Bldg. v. Salpeter beobachteten Mikroorganismen 448.
Stutzer (R.) u. Wernekinck (W.), Verscheideverfahren für Rohsaft 278*.
Suais (E.), Fortschritte in d. Industrie d. Farbstoffe im Jahre 1898 237. 796.
Sudborough (J. J.), siehe: Lloyd (L. L.)
Sudhoff (K.), Paracelsus [1144].
Süss (P.), Albumin in d. Zelle d. Bienenkönigin 560. — Wertbest. v. Linsen 457. — Zus. sogen. alkoholfreier Weine 636.
Sundmacher (W.), siehe: Meyer (R.).
Sundwik (E. E.), Methode, den Gehalt v. Lsgg. mittels der Refraktion zu bestimmen 740.
Susuki (U.), Proteïnverb. d. Arginins 558.
Swain (R. E.), siehe: Stillmann ((J. M.).
Swarts (F.), Fluorbromderivv. mit C_2 281.
Swaving (A. J.), Schädliche Wrkgg. der Meerw. auf d. Boden 136.
Szarvasy (E. C.), Elektrolytische Darst. v. Indulinfarbstoffen 1113.
Szarvasy (E. C.) und Messinger (C.), Verb. v. Arsen u. Tellur 85.
de Szepczyński (S.), Acetylenentwickler 854*.
Szymanski (F.), Spalten von Bananenfasern 499*.

Taff (J. A.), Albertitähnlicher Asphalt 809.
Tambor (J.), siehe: Emilewicz (T.), siehe: v. Kostanecki (S.).
Tammann (G.), Krystallisationsgeschwindigkeit 5. — Grenzen d. festen Zustandes 513.
Tanatar (S.), Hydroxylamin 8. — Bildungsweise d. Stickstoffwasserstoffs. 9. — Perborate 10. — Percarbonate 87. — Umwandlung d. Trimethylens in Propylen 287.
Tanret (Ch. u. G.), Rhamninose 1100.
Tarugi (M.). Calciumcarbid als Reduktionsmittel in d. Analyse auf trockenem Wege 537.
Taschenberg (O.), s.: Wangerin (A.).
Tassinari (P.), Sunto di lezioni di Chimica inorganica [921].
Technisches Bureau Hildburghausen, G. Buchner, Malzdarre 1075*.
Teclu (N.), Kennzeichnung d. Flamme. 1082. — Ozonapp. 1088.
Termier (P.), Leverrierit 843.
Terp (O.), Brunnenfilter 798*.
Tétry (L.), Substituierte Diphenylanthrone 204.
Tetzlaff, siehe: Gattermann (L.).
Teufel (W. J.), Darst. v. blutstillendem Verbandsmaterial 981*.
Teudt (H.), Verfahren, Metalle aneinander zu schweifsen 159*.
Tewes (A.), siehe: Wallach (O.).
Thaddéeff (K.), siehe: Arzuni (A.).
The Automatic Gem u. Gold-Separator Syn., siehe: Lockhart (W. S.).
The Baker und Adamson Chemical Co., App. zur Absorption gasförmiger Körper durch fll. 952*. — Destillationsapp. für Säuren u. dgl. 1039*.
The Cornwall Printing Press Comp., Vorbereitung v. Aluminiumplatten zum Umdruck 501*.
The Crowdus Accumulator Sydicate Lim., Bleischwammplatten für Elektrizitätssammler 597*. — Sammlerelektrode 799*.
The Electro Metallurgical Comp., Überwachung elektrolytischer Metallfällungen 982*.
Theisen (E.), Verfahren, Fll. u. Gase in Wechselwkg. treten zu lassen 952*.
The Marsden Company, Darst. wasserdichter Gewebe 1037*.
The Nitrogen Processing Company Trockenvorrichtung 463*.
The Ore Atomic Reduction u. Gold-Extraction Comp., Antriebs- u. Lagerungsvorrichtung für Tonnen und dergl. 984*.
The Porous Accumulator Comp. Lim., Darst. v. Sammelelektroden 464*.
Theumer (V.), siehe: Kohl (G.).
The Velvril Company Lim., Glänzender Anstrich auf Leder 896*.
The Vidal Fixed Aniline Dyes Lim., Schwarze Farbstoffe aus Salpetersäureestern d. Cellulose 549*.
Thiel (A.), siehe: Küster (F. W.).
Thiel (C.) und Sne., Verzinnen teilweise emaillierter Metallgeschirre 813*.
Thiele (H.) u. Wolf (C.), Einw. d. Elektrischen Stromes auf Bakterien 216.
Thiele (J.), Ungesättigte Verbb. 38. 44. 46. 47. 49. 50. 52. 53. 54. — Theorie d. ungesättigten u. aromatischen Verbb. 38. — Reduktion d. Benzils 44. — Dibenzalpropions. u. Phenacylzimmts. 44. — Isomere Diphenylcrotonlaktone 49. — Kondensation v. Phenyl-i-crotons. mit Pyrocinchonsäureanhydrid 53. — Das feste Butadiëndibromid 899. — Konst. des Benzols 619.
Thiele (J.) u. Mayr (E.), Phenacylbromzimmts. 46. — Dibromid der Dibenzalpropions. u. Phenacylhydrozimmts. 47.
Thiele (J.) u. Meisenheimer (J.), Reduktion d. Dibenzalpropions. u. d. Phenylcinnamenylacryls. 52. — Addition v. Blaus. an Cinnamylidenmalonsäureester 54.
Thiele (J.) u. Pickard (R. H.), Umlagerung v. Hydroxamss. 909.
Thiele (J.) u. Rössner (H.), Dibromid d. Phenylcinnamenylacryls. 50.
Thiele (J.) u. Schleussner (K.), Darst. der Phenylcinnamenylacryls. u. d. Diphenylbutadiëns 49.
Thill (J.), Best. d. Schwefels in Roheisen, Stahl etc. 493.
Thomann (K.), Cementdachplatten 815*.
Thomas (J. C. A. S.), Thätigkeit d. chem. Laboratoriums d. Marine in Amsterdam 219.
Thomas (T. H.), siehe: Alcock (F. H.)
Thomas (V.), Die gemischten Halogensalze d. Bleies 15. 87. — Bleichlorobromide 175. — Wrkg. d. Eisenchlorids u. -bromids auf aromatische Kohlenwasserstoffe u. deren Halogensubstitutionsprodd. 287.
Thoms (H.), Cinnameïn od. Perubalsamöl 315. — siehe: Holfert (J.).
Thorpe (J. F.), s.: Perkin jr. (W. H.)
Thorpe (J. F.) u. Udall (W.), Cis-u. Trans-ss-phenylbutan-a-a_1-a_2-tricarbonss. 833.
Thudichum (J. L. W.), Chem. Prozefs d. Gallensteinkrankheit beim Menschen u. in Tieren 65.
Tickle (Th.), siehe: Collie (J. N.).
Tietze (O.), Krystallographische Unters. über Cholesterin u. Phytosterin 395. — Krystallographische Unters. organ. Verbb. 583.

Tilden (W. A.), Short History of Progress of scientific Chemistry in our own times [797].
Timar (J.), Kühlverfahren 1040*.
Timmermans (P.) & Co., Moiréwrkgg. auf demselben Gewebe 895*.
Timpe (H.), Aräometrische Fettbestimmungsmethode in d. Milch 153. — Milchunters. 977.
Tindal (H.), Ozonerzeugung 800*. — Behandlung v. Fll. mit Ozon 1075*.
Tingle (A.), Einfl. v. Substituenten auf d. elektrische Leitfähigkeit v. Benzoës. 621.
Tixier, Biochem. Reinigung d. W. 968.
Tollens (B.), Methylenglucose aus Glucose 901. — Siehe: Clowes (G. A. H.); siehe: v. Faber (O.); siehe: Shuttleworth (A. E.); siehe: Tucker (G. M.).
Tomischka (E.), siehe: Prinz (A. H.).
Tommasi (D.), Lichterscheinungen durch Einw. gewisser Ammoniaksalze auf Kaliumnitrit 84. — Einw. d. Mg auf Salzlsgg. 1094.
del Torre (G.), Raccolta di problemi di Chimica [78]. — Trattato di Chimica generale [921].
Torrey jr. (J.), siehe: Hill (H. B.).
Toula (F.), Der neueste Stand der Goldfrage [797].
Tower (O. F.), Best. v. Kohlenstoff und Wasserstoff in stickstoffhaltigen, organ. Substanzen 452. — Siehe: Benedict (F. G.).
Townsend (C. F.), Chemistry for Photographers [851].
Trainer (E.), Darst. schwarzer emaillierter Schreibtafeln 597*.
Trantom (W.), siehe: Kohn (Ch. A.).
Traphagen (F. W.) u. Cobleigh (W. M.), Alkaliböden in Montana 627.
Trasciatti (D.), Ein neues Amylamin 801. — Siehe: Montemartini (C.).
Traube (J.), Der Raum d. Atome [811].
Treadwell (F. P.), Kurzes Lehrbuch d. analytischen Chemie [797].
Trendel (E.), Reinigen von Acetylengas 160*.
Trevor (J. E.), Das Energietheorem 693.
Tribelhorn (A.), Doppelelektrode für Sammler 80*.
Triest (A.) und Vignes (E.); Acetylenentwickler 854*.
Trillat (A.), Derivv. d asymmetrischen Tetramethyldiamidodiphenyläthans 208.
Troeger (J.) u. Ewers (E.), Elektrolyse d. α-α-β-Trichlorbutters. 22.
Troeger (J.) und Hornung (V.), Einw. von Einfach- und Zweifachchlorschwefel auf sulfinsaure und thiosulfinsaure Salze 645.
Trotman (W. K.), Vorrichtung zum Anfeuchten einer Papierbahn 599*.
Tscherdynzew (W.), siehe: Markownikow (W.).
Tschermak (E.), Verbreitung d. Lithiums im Pflanzenreiche 1127.
Tschernik (G.), Unbekanntes Cermineral vom Kaukasus 678. — Argon u. Heliumgehalt in Cermineralien 677.
Tschernoff (D.), Gashochofen 158*.
Tschirch (A.), Sekrete 815. 442.
Tschirch (A.) und Knitl (A.), Umbelliferenopopanax 315.
Tschirch (A.) u. Will (A.), Sekretbildg. im Wund- u. Kernholze 442.
Tschirner (F.), s.: Bamberger (E.).
Tschitschkin (A.), s.: Miller (W.).
Tsuneto (K.), Phosphatlager in Japan 919.
Tsvett, Verflüssigung d. Albuminoide 993. — Chloroglobin 1002.
Tucker (G. M.), Darst. v. Pflanzenasche für d. Analyse 498.
Tucker (G. M.) u. Tollens (B.), Gehalt d. Platanenblätter an Nährstoffen 915.
Tübben (L.), Bewetterung von Grubenbauen 811*.
Tunnel (R. W.) u. Smith (E. F.), Wrkg. von Salzsäuregas auf Sulfate, Selenate, Tellurate u. Phosphate 929.
Turner (H. W.), s.: Hillebrand (W. F.).
Tust, siehe: Gattermann (L.).
Tutton (A. E.), Thermische Deformation d. krystallisierten Sulfate von Kalium, Rubidium u. Cäsium 783.

Udall (W.), siehe: Thorpe (J. F.).
Uhlenhuth (R.), Verb. von Nickelsulfat mit Hydroxylamin 414.
Ullmann (F.), Erwiderung 644. — Darst. eines gelben, vom Naphtoakridin sich ableitenden Farbstoffes 1007*. 1008*.
Ullmann (F.) u. Goldberg (J.), Reinigung d. Acetylens 19.
Ullsch (K.), Elektrolyse v. Rohrzuckerlsgg. 31. — Best. einiger anorgan. und organ. Säuren 537. — Einw. v. Weins. u. Citronens. auf metallisches Eisen 538.
Ulrich (G.), Neue Walkfarbstoffe 796.
Ulzer (F.), Kokosfettss. 1142.
Umbeck (C. E.), Konservierung v. Milch 891*.
Umbgrove (H.), siehe: Haller (A.).
Unger (J. W.), siehe: Wilson (C. L.).
Unna, Die Bestimm. rationeller Mörtelmischungen [78].
Urbain (G.), Recherches sur la séparation des Terres rares [811].
Urbain (G.) u. Debierne (A.), Acetylacetonate 525.
Uroschewitsch (S.), Eine Pseudomorphose v. Asbest nach Biotit 490.

Valenta (E.), Photographische Chemie u. Chemikalienkunde [78]. — Verh. d.

Epichlorhydrins und Dichlorhydrins gg. Harze 277. — Siehe: Eder (J. M.).
Valentine (W.), siehe: Wheeler (H. L.).
Valeur (A.), Best. der Chinonderivv. des Benzols 906.
Van Breukeleveen (M.) u. ter Horst (A.), Eisenkohlenoxyd im Wassergas 1071.
Van den Driefsen Mareeuw (W. P. H.), Unters. v. Cortex Lokri 589.
Van der Sleen (G.), Vinylglykols. 863.
Van der Wielen (P.), Best. v. Alkaloiden 495. 595.
Vandevelde (A. J. J.), Bromierung d. Phenoxyzimmts. 91.
Van Dorp (W. A.), s.: Hoogewerff (S.).
Van Ekenstein (W. A.), s.: de Bruyn (C. A. L.).
Van Ekenstein (W. A.) u. de Bruyn (C. A. L.), Benzalverbb. einiger Oxyss. 863.
Van Engelen (A.), Zur Becchi'schen Probe 147.
Vanino (L.), Darst. von rauchender Salpeters. 9. — Darst. von metallischem Silber 159*. — Eine allgemeine Eigenschaft der phosphorigen Säure 930. — Siehe: Stoeckl (K.).
Vanino (L.) u. Seemann (L.), Unterss. über Gold 320.
Van Itallie (L.), Eigentümliche Zers. v. Kirschlorbeerw. 582.
Van Laar (J. J.), Lösungswärme 7.
Van Rijn (J. J. L.), Wechselnde Zus. d. Butter 62.
Van Sillevoldt (H. E. Th.), Derrid u. Pachyrhizid 588.
Van't Hoff (J. H.), Vorlesungen über theoretische u. physikalische Chemie [278]. — Best. v. elektromotorischer Kraft u. Leitfähigkeit 409.
Van't Hoff (J. H.) u. Dawson (H. M.), Unterss. über d. Bildungsverhältnisse d. ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere d. Stafsfurter Salzlagers 401.
Van't Hoff (J. H.), u. Meyerhoffer (W.), Unterss. über d. Bildungsverhältnisse d. ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere d. Stafsfurter Salzlagers 76. 1003.
Van Vriesland (A. J.), Bereitung von Luftgas 854*.
Vast (A.), siehe: Lapicque (L.).
Vater (H.), Einfl. d. Lösungsgenossen auf d. Krystallisation d. Calciumcarbonats 785.
Vaucamps (V.), Darst. mehrfarbiger Pigmentbilder 501*.
Vaubel (W.), Prioritätsreklamation bezügl. d. Bromphenacetins 294. — Molekulargröfse der Eiweifskörper 391. — Sterochem. Forschungen [811]. — Neutralisationswärme und elektrolytische Dissociation 817. — Bromaufnahme d. Phenole 1034.
Vereinigte Chininfabriken, Zimmer & Co., Darst. von Kondensationsprodd. aus Cotoin u. Formaldehyd 951*. — Darst. geschmack- u. geruchloser Cotoïnderivv. 1038*.
Verneuil (A.), siehe: Wyrouboff (G.).
Vertun, Spermatocelenfl. 624. — Validol 917.
Vèzes (M.) u. Goguel, Komplexe Salze d. Platins 17.
Vezin (R.), siehe: Oudry (A. H. L.).
Viard (G.), Zers. d. Monomanganophosphats durch W. bei 0° u. 100° 583. 819.
Vibrans (O.), Die Beseitigung u. Reinigung v. Abfallwässern [921].
Vidal (H. R.), Darst. v. Thionol u. Thionolin 548*. — Darst. eines blauen, substantiven Farbstoffes aus Sulfanils. 923*.
Vieille, siehe: Berthelot.
Vignes (E.), siehe: Triest (A.).
Vignon (L.), Einw. v. Kali auf Oxynitrocellulose 184. — Oxycelluloseosazone 184.
Vigouroux (E.), Wrkg. d. Chlors auf ein Gemisch v. Silicium, Kiesels. u. Thonerde 553.
Villiger (V.), siehe: Baeyer (A.).
Vilmos (A.), siehe: Werner (A.).
Viola (C.), Anorthit vom Vesuv 785.
Virchow (C.), Verbleib d. Phytosterins im Tierkörper bei d. Verfütterung von Baumwollsamenöl 395.
Vitali (D.), Übergang v. durch Inhalation gereichtem Chloroform in d. Urin 61. — Nachw. v. Urochlorals. im Urin nach d. Gebrauch v. Chloralhydrat 147. — Einw. v. Brom auf Kupfersalze 990.
Vittenet (H.), Aromatische Carbimide 195. — Symmetrische Dinitroditolylcarbamide 429. — Siehe: Offret (A.).
Vogel (W.), Die Elektrizität in Gewerbe u. Industrie [597].
Vogl (W.), Nitrovanillin 762.
Voigt (J. H. L.), Künstl. Bildg. v. Kassiterit 73. — Verbreitung d. Vanadins in Gesteinen 783.
„Volta" Société anonyme Suisse de l'Industrie électro-chimique, Elektrischer Ofen 79*.
Voigt (H.), Acetylenentwickler 1006*.
Vongerichten (E.), Die stickstofffreien Spaltungsprodd. des Morphins 122. — β-Morphimetin 774. — Pyridin-α-dinitrophenylchlorid 967.
Vordermann (A. G.), Fälschungen des Cajeputöles 970.
Vorländer (D.), s.: v. Schilling (R.).
Vorländer (D.) und Kohlmann (M.), Überführung d. Hydroresorcine in Glutarss. 288. — Molekurgewichtsbest. v. Natriummalonester u. -acetessigester 284.
Voswinkel (A.), Der Indigo und seine Synthese 481.
Voswinckel (H.), Derivv. d. Triazans

766. — Nomenklatur d. Triazanderivv. 914.
Votoček (E.) u. Šebor (J.), Arabins. aus d. Zuckerrübe 1022.
de Vries (J. J. O.), siehe: Boekhout (F. W. J.).
Vriesland, siehe: Van Vriesland.

Waage (P.), siehe: Guldberg (C. M.).
Wachholz (L.), Nachw. v. Kohlenoxydblut 889.
Waddell (J.), The Arithmethic of Chemistry [78].
Wächter (H.), siehe: Emanuel (Ph.).
Wagner (G.) und Brickner (W.), Beziehung d. Pinenhaloidhydrate zu den Haloidanhydriden d. Borneols 806.
Wagner (G.) u. Slawinski (K.), Pinen 436.
Wagnitz (R.), Klärverfahren 79*.
Wahl (H.), Camphopyrazolone 885.
Walbaum (H.), Neroliöl 124.
Walden (P.), Einfl. d. Elemente auf die optische Aktivität d. Amylalkohols 3 — Die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden 163. 164. — Spaltung racemischer Verbb. in ihre aktiven Bestandteile 904. — Verh. d. l-Äpfels. beim Erhitzen 904. — Optische Drehung der Äpfels. 1088. — Ein neues, anorg., ionisierendes Lösungsmittel 1089.
Waldheim (M. v.), Pharmazeutisches Lexikon [1144].
Waldthausen (J.), Lockerungsvorrichtung für Kohlentürme 812*.
Waldvogel, Woraus u. wo entsteht das Aceton? 396.
Wallach, (O.), Terpene und ätherische Öle 113. 946. — Substituierte Cyanamide u. Thiocarbamide 306. 1051. — Kondensationsprodd. aus Rubeanwasserstoff, Aldehyden u. sekundären Basen 1024. — Phenyl- u. Tolylisobutters. 1047.
Wallach (O.) und v. Biron (E)., Base $C_9H_{15}N$ 947.
Wallach (O.) u. Böker (Th.), Umwandlung v. Cyklomethylhexanonoxim in isomere Verbb. 946.
Wallach (O.) u. Neumann (E.), Verbb. d. Fenchonreihe 1052.
Wallach (O.) und Rath (W.), Base C_7H_9N 947. — Überführung v. Cyklomethylpentanon in eine Hexylens. 947. — Umwandlung pentacyklischer Verbb. in stickstoffhaltige hexacyklische Verbb. 1048.
Wallach (O.) u. Schaefer (A.), Oxydation d. Pinens 1052.
Wallach (O.) u. Sieverts (R.), Pinolnitrosochlorid und Pinolisonitrosochlorid 113.
Wallach (O.), Stiehl (W.) u. Sieverts (A.), Umwandlungsprodd. d. Pinoltribromids 113.
Wallach (O.) u. Tewes (A.), Gemischte Diazoamidoverbb. 1050.
Wallach (O.) u. v. Westphalen (W.), Verb. $C_{11}H_{18}O_2$ 1053.
Wallach (S.) & Co. u. Schoen (C.), Befestigung von Farben auf der Faser 688*.
Walter (J.), Trocken-, Wasch- u. Kondensationsturm 551*. — Wertbest. des Citronenöles 942.
Walther (R.), Isomerierscheinungen bei Amidinen 101.
Wang (E.), Fütterungsverss. mit Indol 394.
Wangerin (A.) u. Taschenberg (O.), Verhandlungen d. Ges. Deutscher Naturforscher u. Ärzte. 70 Versammlung [278].
Wanklyn (J. A.) u. Cooper (W. J.), Sewage Analysis [78].
Warburg (E.), Lehrbuch d. Experimentalphysik [158].
Ward (H. L.), Meteorit v. Murphy 810.
Ward (H. M.) u. Green (J. R.), Ein Zuckerbakterium 134.
Waring, siehe: Hodgkinson.
Warington (R.), Stallmist u. Denitrifikation 627.
Warnier (W. L. A.), Kaffee 564. 969.
Warren (C. H.), siehe: Penfield (S. L.).
Washington (H. S.), Italienische vulkanische Gesteine 845.
Way (A. F.), siehe: Havens (F. S.).
Webb jr. (G.) u. Kelly (W.), Vorrichtung zur Regelung d. Wasserzufuhr bei Acetylenentwicklern 160*.
Weber u. Seeländer, Schneiden und Pressen v. Seife 1075*.
Weber (H.), siehe: Fischer (W.); siehe: Jannasch (P.).
Weber (O. H.), Änderungen der freien Energie bei geschmolzenen Halogenverbb. einiger Metalle 694.
Wechselmann (L.), Verkohlungsofen 853*.
Wedekind (E.), Krystallformen d. Piperidinbromhydrats u. d. Allylmethylanilinpikrats 17. — Oximierungsprodd. der Santonsäuremethylesters 126. — p-III-Acetaminoformazylbenzol 308. — Zur Stereochemie d. fünfwertigen Stickstoffs [921].
Wedekind (E.) u. Bronstein (S.), Nitroguanazylmethan u. verwandte Körper 430.
Wedekind (E.) u. Gonswa (J.), Einw. von p-Nitrobenzylchlorid auf Dimethylanilin u. Diphenylamin 428.
Wedemeyer (K.), Künstliche Verdauung stickstoffhaltiger Futterbestandteile 215.
Wegscheider (R.), Dissociation d. Gase bei konstantem Druck 742. — Dissocia-

tion des Chlorwasserstoffmethyläthers 742. — Veresterung d. Camphers. 874.
Wehner (C.), siehe: Kandler (M.).
Wehner (C.) u. Kandler (M.), Darst. v. Carbiden 552*.
Wehrenfennig (E.), Wasserreinigungsanlage 1039*.
Weigmann (H.), Anteil der Milchsäurebakterien an d. Reifung d. Käse 724.
Weil (G.) und Levy (A.), Darst. galvanischer Metallüberzüge auf Aluminium 464*.
Weiler (M.), Spaltbarkeit v. Homologen d. Benzophenons durch Halogenwasserstoffe. 307.
Weinland (E.), Verh. d. Milchzuckers im Körper 60. — Laktase d. Pankreas 1002.
Weinland (R. F.) u. Alfa (J.), Fluorierte Phosphate, Sulfate, Selenate, Tellurate u. Dithionate 171.
Weisberg (J.), Löslichkeit d. Kalkes in W. u. in zuckerhaltigen Fll. 641.
Weifs (E.), Drei in gesäuerten Rübenschnitzeln neu aufgefundene Milchsäurebakterien 184. — Das Wesen d. Reinweinhefe [797].
Weiss (J.), Erforschung d. Bedingungen d. Harnsäurebildg. 60.
Weifsgerber (P.), Pipette 735*.
Weleminsky (F.), siehe: Basch (K.).
Wells (H. E.), siehe: Wislicenus (J.).
Wells (J. S. C.), siehe: Lenher (V.).
Wendelstadt (H.), Wrkg. d. Weingeistes auf d. Atmung d. Menschen 345.
Werdenberg (H.), siehe: Gnehm (R.).
Wernekinck (W.), siehe: Stutzer (R.).
Werner (A.), Anorganische Verbb. 517. 603. 698. 986.
Werner (A.) u. Bloch (C.), o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid 880.
Werner (A.) u. Herberger (Th.), Ringschlüsse unter Abspaltung aromatisch gebundener Nitrogruppen 907.
Werner (A.) u. Skiba (W.), Umlagerungen in d. Benzhydroxamsäuregruppe 202.
Werner (A.), Spruck (W.), Megerle (W.) u. Pastor (J.), Äthylendiamin- u. Propylendiaminverbb. von Salzen zweiwertiger Metalle 603.
Werner (A.), Steinitzer (F.) u. Rücker (K.), Komplexe Kobaltammoniakverbb. 517. 519.
Werner (A.) u. Vilmos (A.), Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze 519.
Werner (H.), Darst. emaillierter Metallschreibtafeln 1073*.
v. Westphalen (W.), s.: Wallach (O.).
Wetzel (G.), Spaltungsprodd. d. Conchiolins 59.
Weyl (Th.), Keimfreies Trinkw. mittels Ozon 397.
Wheeler (H. L.) u. Barnes (B.), Thioncarbaminsäureester 618.
Wheeler (H. J.), Sargent (C. L.) und Hartwell (B. L.), Humus in Bodenarten 1131.
Wheeler (H. L.) und Valentine (W.), Einw. v. Brom auf m-Chlor-, m-Brom- u. m-Jodanilin 1049.
Whipple (G. C.), The Microscopy of Drinking Water [597].
Whitehead (R. J. G.), siehe: Henderson (G. G.).
Whitlock (T. C.) u. Barfield (C. E.), Entwässerung der Natriumphosphatkrystalle 697.
Wichmann (A.), Krystallform der Albumine 393.
Wichert (E.), Grundlagen der Elektrodynamik [1144].
Wiechert (E.), Grundlagen der Elektrodynamik [797].
Wiedemann (E.) u. Ebert (H.), Physikalisches Praktikum [158].
Wielen, siehe: Van der Wielen.
Wienands (A.), siehe: Biltz (H.).
Wiener (H.), Zers. u. Bildg. der Harns. im Tierkörper 262.
Wiener (O.), Beobachtung von Streifen beim Entwickeln belichteter Daguerre'scher Platten 164.
Wienert (J.), Acetylenentwickler 499*.
Wiesengrund (B.), Die Elektrizität [979].
Wilbaux (A.), siehe: Cerpaux (J.).
Wilbrand (F.), Leitfaden für d. methodischen Unterricht in d. Chemie [78].
Wildermann (M.), Schnelligkeit d. Rk. vor vollkommenem Gleichgewicht 241. 1013. — Jahrbuch d. Naturwissenschaften [77].
Wiley (H. W.), Einfl. d. Temperatur auf die spezifische Drehung d. Rohrzuckers 405. — Abscheidung v. Proteïnsubstanzen 586.
Wilfarth, Nährstoffaufnahme d. Zuckerrübe 536.
Will (H.), Eine Mycodermaart und deren Einfl. auf Bier 449. 530.
Will (A.), siehe: Tschirch (A.).
Willenz (M.), siehe: Palmer (T.).
Willgerodt (C.) und Daumer (H.), p-Tolylpseudoazimidochinolin 389.
Willgerodt (C.) u. Klein (H.), p-Tolylpseudoazimidonitrobenzol 654.
Williams (P.), siehe: Dawson (H. M.).
Williams (W. A.), siehe: Meldola (R.).
Willis (W.), siehe: Smith (W. H.).
Willstätter (R.), Konst. d. Ecgonins 121. — Derivv. d. Ecgonins 123.
Wilms (J.), Lebensthätigkeit u. Ausbildung d. Kartoffelpflanze 628.
Wilsing (J.), Einfl. d. Drucks auf d. Wellenlängen d. Linien d. Wasserstoffspektrums 554.
Wilson (C. L.), Muma (Ch.), Unger (J. W.), Schneckloth (H.), Brosius

(A. P.) u. Kuchel (J. C.), Elektrischer Schmelzofen 981*.
Wiltner (F.), Seifenfabrikation [158].
Windaus (A.), siehe: Kiliani (H.).
Windisch (R.), Best. d. Fettgehaltes d. Milch 573.
Wing (H. H.), Trockentrommel 463*.
Winkelblech, siehe: Bredig (G.).
Winkler (C.), Elektrolytische Metallfällung 682.
Winkler (F. G.), Sichten körniger Stoffe in Zylindersieben 811*.
Winkler (L. W.), Best. d. Ammoniaks, d. Salpeter- u. salpetrigen Säure in d. natürl. Wässern 142. 320. — Best. d. Dampfdichte 508. — Löslichkeit d. Broms in W. 581.
Winkler (W.), Das Wesen d. Bakterien 530. 723.
Winogradsky (S.) u. Omeliansky (V.), Einfl. d. organ. Substanzen auf d. Arbeit d. nitrifizierenden Mikrobien 182. 217. 264.
Winter (K.), siehe: Bömer (A.).
Winternitz (H.), Wrkg. einiger Morphinderivv. auf d. Atmung d. Menschen 884.
Wintgen (M.), Best. d. Formaldehydgehaltes d. Luft 454. — Kaseon 1130.
Wirth & Co., Trommeltrockenvorrichtung 786*.
Wischin (R.), Die cyklischen Polymethylene d. Erdöls 1064.
Wislicenus (J.), Vinylessigs. 362.
Wislicenus (J.), Löwenheim (B.), Schmidt (P.) u. Wells (H. E.), Die isomeren Formen d. Dibenzoylmethans 938.
Wislicenus (W.), Einfl. d. Lösungsmittel auf d. Konst. d. Acetessigesters u. ähnlicher Substanzen 1020.
Witte (R.), Ringofen mit Seitenfeuerung 498*.
Witter (W.), Unters. d. Goldes 278.
Wittkowsky (C.), Darst. einer lederartigen Substanz aus Holz 500*.
Wlassow (A.), siehe: Ssabanejeff (A.).
Woehler (L.) u. v. Kraatz-Koschlau (K.), Natürl. Färbungen d. Mineralien 68.
Wogrinz (A.), Eine modifizierte Kolbenform für d. Vakuumdestillation 161.
Wohlwill (H.), Vorgänge bei d. Elektrolyse d. Alkalichloridlsgg. 857.
Wolf (C.), siehe: Thiele (H.).
Wolf (K.), Denitrifikation 133.
Wolf sen. (K.), Acetylenentwickler 853*.
Wolff (A.), Darst. v. Wichse 688*.
Wolff (J.), Verbesserung d. Verfahrens v. Trillat zum Nachw. v. Methylalkohol in Alkoholen 229. — Analyse d. Cichorie 211. — Farbenrk. zur Erkennung v. Weins. 569. — Farbenrk. zur Erkennung v. Benzidin u. Tolidin 569.
Wolff (J.), siehe: Busch (M.).
Wolff (J. E.), Hardystonit 1062.
Wolff (K.), siehe: Autenrieth (W.).
Wolff (L.), Einführung v. Druckluft in Gasleitungen 1074*.
Wolff (P.), Reinigung d. Acetylens 1142.
Wolffenstein, Glockenelektrolyseur 1084.
Wolffenstein (R.), siehe: Auerbach (M.); siehe: Bumcke (G.).; siehe: Hohenemser (W.); siehe: Marcuse (A.); siehe: Moritz (C.).
Wolpert, siehe: Rubner (M.).
Woodman (A. G.), Best. des der Milch zugesetzten W. 349.
Woods (A. F.), Zers. d. Chlorophylls durch oxydierende Enzyme 1126.
v. Worobieff (V.), Die optische Struktur d. Granatkrystalle v. d. Eugenie-Maximilianow'schen Gruben 675.
Worstall (R. A.), Einw. v. Schwefels. auf Nitroheptan 608.
Woschnagg (V. J.), siehe: Bauer (F.).
Woy (R.), Best. d. gebundenen Kohlens. 847. — Rechenknecht für Chemiker [979].
Wróblewski (A.), Der Buchner'sche Hefepreſssaft 672.
Wüllner (A.), Lehrbuch d. Experimentalphysik [278]. [979].
Wülfing (E. A.), Gesteinsanalyse 688.
Wüst (F.) u. Borchers (W.), Eisen- u. Metallhüttenkunde [921].
Wunner (H.), Isolierstoff für Bauzwecke 599*.
Wutzdorf, Die in Thomasschlackenmühlen beobachteten Gesundheitsschädigungen 1031.
Wyrouboff (G.) u. Verneuil (A.), Quantitative Trennung d. Cers 145. — Konst. d. Oxyde d. seltenen Metalle 333.

Young (G.), Darst. u. Eigenschaften d. Naphtylharnstoffe 668.
Young (L. T.), siehe: Alter (S. D.)
Young (S.), Relative Wirksamkeit der verschiedenen Formen v. Destillierkolben 161. 505. — Thermische Eigenschaften d. Isopentans 242.
Young (S.) u. Fortey (E. C.), Dampfdruck, spez. Volum u. kritische Konstanten d. Hexamethylens 647.

Záborszky (J.), siehe: Csaplovics (J.).
Zacchi (L.), Dell' aria atmosferica e de' suoi multiformi inquinamenti [158].
Zacharias (J.), Galvanische Elemente d. Neuzeit [797].
Zacher (G. F.). Darst. v. Oxals. 925*.
Zadik (H.), Stoffwechselverss. m. phosphorhaltigen u. phosphorfreien Eiweiſskörpern 670.
Zaharia (A.), Löslichkeit d. Camphers in Salzs. 308.
Zahn (M.), Auslaugen v. Niederschlägen in Filterpressen 979*.

Zahn (O.), siehe Kellner, (O.).
Zaleski (J.), siehe Nencki (M.); siehe Salaskin (S.).
Zammit (T.), Nahrungsmittelkontrolle auf d. Insel Malta im Jahre 1898 219.
Zdarek (E.), Pankreascyste 971.
Zega (A.) u. Majstorović (R.), Der Mais als Volksnahrung in Serbien 317. — Jodzahl d. Fettss. 455.
Zebra (Z.), Erzeugung v. Eis 551*.
Zentis (F.) u. Hermanns (H.), Acetylenentwickler 499*.
Zetsche (F.), Best. d. Sauerstoffs im W. 727.
Zetzsche (F.), siehe: Schreiber (C.)
Zeyen (L.), Rundsiebpapiermaschinen 894*.
v. Zeynek (R.), Menschliche Lebergalle 213. — Methämoglobin u. seine Bildungsweise 488.
Ziegele (E.), siehe: Busch (M.)
Ziegler (J.), Wrkg. v. Chlorkalklsg. im Jonon verf. einerseits u. Veilchenölverf. andererseits [1118].
Ziegler (M.), Schwelofen für Braunkohlen 160*. — Verkokung v. Torf 853*. — Trockenvorrichtung 952*.
Zilliacus (A.), siehe: Ramsay (W.).
Zimmer, siehe: Gattermann (L.).
Zimmer & Co., Cocaïnprüfung 632.
Zincke (Th.) u. Ossenbeck (A.), Isonaphtazarin, Tetraoxynaphtalin u. Tetraketohydronaphtalin 309.
Zincke (Th.) u. Schwarz (Ph.), o-Dinitrosoverbb. d. Benzolreihe 303.
Zingler (M.), Aufarbeitung v. unbrauchbar gewordenem Kautschuk 856.
Zonca (G.) u. Co., Darst. einer Lack- u. Farbenbeize 550*.
Zopf (W.), Flechtenstoffe 55.
Zschocke (G.), Rührwerk für Tellertrockner 78*. — Schlammfang für Gichtgasreiniger 497*.
Zschörner (K. A.), Darst. v. Papierstoff aus Torf 279*.
Zuelzer (G.), Darst. v. Lecithin u. anderen Myelinsubstanzen aus Gehirn- und Eigelbextrakten 59.
Zugt (H.), siehe Emanuel (Ph.).
Zulkowski (K.), Konst. d. Glases u. verwandter Erzeugnisse 324. — Erhärten d. Gipses 602.
Zunz (E.), Fraktionierte Abscheidung d. peptischen Verdauungsprodd. mit Zinksulfat 59. — Verlauf d. peptischen Eiweisſspaltung 561.
Zweifel (L. u. J.) u. Affeltranger (R.), Darst. farbiger Wasserzeichen 894*.

II. Sachregister.

ıbdampftürme, Füllung (Fab. feuerfester u. säurefester Prodd.) 735*.
ıbfallgrubenanlage, (Lehmann) 798*.
ıbfallstoffe, Unschädlichmachung (Adler u. Arnheim) 736*.
ıbfallwässer, städtische, Reinigung vermittels Kalk (Kohlmann) 317; (Herzfeld) 564. 968; (Kohlmann) 967.
.bsetzzentrifuge (Kossel 735*.
.bsorption, Anw. zu analytischen Trennungen (Goppelsroeder). 138.
.bwässer, städtische, Reinigung (Gebek) 725. — Sterilisierung mittels Chlortetroxyd (Stein) 891*. — Beseitigung und Reinigung in einigen englischen Städten (Nocht) 485.
bziehbilder (Grossheim) 1007*.
cenaphtenchinon, Einw. v. Aminen und Amiden (Ampola u. Recchi) 338. — Einw. v. Hydrazinhydrat (Berend und *Herms*) 378.
cenaphtenphenyldiazin (Ampola u. Recchi) 338.
:etäthenyltriamidonaphtalin (Meldola u. Phillips) 1054.
:etaldehydammoniak (Voswinkel) 766.
:etaldehydnitrophenylhydrazon (Hyde) 201.
:etaldehydphenylhydrazon, Oxydation Biltz u. Wienands). 586.
:etamid, Umwandlung in Äthylamin Guerbet) 338.
etamidoäthenylnaphtylendiamin (Meldola u. Phillips) 1054.
etamidoisophtalsäurediäthylester (Farbverke) 462*.
etaminoformazylbenzol (Wedekind) 308.
etaminonaphtochinon (Graebe) 1122.
etaminophenylbenzinidazol (v. Niemenowski) 104.
etaminophenyltolimidazol (v. Niemenowski) 104.
etaminotolylbenzimidazol (v. Niemenowski) 104.
taminotriphenyltetrazoliumchlorid (Weekind) 308.
tbuttersäure, Leitfähigkeit (v. Schilling . Vorländer) 601.
Acetessigester (Gabriel u. Colman) 109. — Konst. (W. Wislicenus) 1020. — Rk. mit aliphatischen Sulfocyanaten (Kohler) 363.
Acetessigsäure, Nachw. im Harn (Arnold) 146.
Acetnaphtalid (Bamberger) 199.
Acetoäthylbenzol (Klages u. Lickroth) 95.
Acetoanisol (Klages u. Lickroth) 95.
Acetochlorogalaktose (Ryan) 1125.
Acetocymol (Klages u. Lickroth) 96.
Acetoloxim (Kling) 475.
Aceton, Bildg. im Tierkörper (Waldvogel) 396. — bequemer Nachw. im Harn (Oppenheimer) 888. — Kp. u. F. (Ladenburg u. Krügel) 241.
Acetonbasen, cyklische (Pauly) 707.
Acetondicarbonsäure (Sablatani) 22; (Posner) 1057. — Kondensation mit Nitro- und Chlorbenzaldehyd (Petrenko-Kritschenko u. Bloch) 187; mit Benzaldehyd (Petrenko-Kritschenko und Plotnikow) 187; mit Methylsalicylaldehyd (Petrenko-Kritschenko) 186.
Acetondicarbonsäureester, Einw. auf Äthoxymethylenacetessigester (Errera) 1018; auf Äthoxymethylenmalonsäureester (Errera) 1020. — Kondensation (Jerdan) 189. 707.
Acetondicarbonsäuremethylester, Kondensation mit Benzaldehyd (Petrenko-Kritschenko u. Poppel) 188.
Acetonöle (Duchemin) 733.
Acetonurie (Lüthje) 972.
Acetonylaminophenanthron (Japp u. Meldrum) 255.
Acetophenetol (Klages u. Lickroth) 95.
Acetophenon (Klages u. Lickroth) 95. — Kondensation mit Bernsteinsäureester (Stobbe) 614.
Acetophenonamidoguanidin (Wedekind u. Bronstein) 431.
Acetophenonitrophenylhydrazon (Hyde) 201.
Acetophenonphenanthrachinon (Japp und Meldrum) 255.
Acetophenonphenylacetylen (Nef) 934.
Acetotoluol (Klages u. Lickroth) 95.
Acetoxim, Verb. mit Diazotoluol (Bamberger) 102.

Acetoxybenzylacetanilid (Paal und Härtel) 374.
Acetoxybenzylnitracetanilid (Paal u. Härtel) 374.
Acetoxybenzylnitranilin (Paal und Härtel) 374.
Acetoxydiäthoxybromchalkondibromid (v. Kostanecki u. Tambor) 715.
Acetoxydimethoxybromchalkondibromid (v. Kostanecki u. Tambor) 714.
Acetoxydimethoxymethylendioxydibromchalkon (v. Kostanecki u. Tambor) 715.
Acetoxylol (Klages u. Lickroth) 96.
Acetylacetonate (Urbain u. Debierne) 525.
Acetyläthylpulvinsäure (Zopf) 55.
Acetylamidoäthanbrenzkatechin (Mouren) 620.
Acetylamidophenolsulfosäure (Cohn) 960.
Acetylchrysarobin (Hesse) 999.
Acetylchrysophansäure (Hesse) 998.
Acetylamidozimmtsäurelaktimid (Erlenmeyer jr.) 295.
Acetylbenzhydroxamsaures Kalium (Thiele u. Pickard) 910.
Acetylcampheroxim (Frankforter u. Mayo) 209.
Acetyldesmotroposantonin (Andreocci) 528.
Acetyldimethylcyklohexanon (Léser) 184. — Semicarbazon (Léser) 184.
Acetyldimethylnitrophenylhydrazin (Hyde) 201.
Acetylen, Best. d. Verunreinigungen (Hanekop 239. — Chlorkalkreinigungsmasse (Ahrens) 596. — Einw. auf Kupfer (Alexander) 749; auf die Oxyde des Kupfer (Gooch u. Baldwin) 1046. — Explosivität (Berthelot) 246. — mit Kohlens. gesättigt (Deutsche Carbid- u. Acetylenges.) 1005*. — Kp. u. F. (Ladenburg und Krügel) 241. — Metallderivv. (Berthelot u. Delépine) 583. — Nachw. (Ilosvay) 975. — Reinigung (Ullmann und Goldberg) 19; (Caro; Ullmann) 644; (Wolff) 1142; von Phosphorwasserstoff (Göttig) 281. — Schnelligkeit d. Explosion (Berthelot u. Le Chatelier) 601.
Acetylenapparate, Wasserverschlufs (Deutsche Acetylengas-Ges.) 498*.
Acetylenwickler (Webb jr. u. Kelly) 160*; Rhind u. Die Bridgebort Brass Comp.; Hoiid; Coulsen; v. Haken; Denich) 498*; Wienert; Javal; Rieffel; Bauer und Woschnagg; Zentis u. Hermanns; Kandler und Wehner) 499*; (Geppert; Glagla; Imme jr. u. Pitlinski; de Ravel; Rickmann) 600*; (Smith) 852*. 853*; (Lebrun und Conaille 852*; (Hirschfeld) Spence u. A. u. S. M. Beveridge; Israelowicz; Wolf sen.) 853*; de Szepczyński; Kerr u. Fry) 854*; Triest und Vignes 854*; (Campbell; Marcks) 855*; (Bohne) 856*; (de Limelle; Barthez; Sébillot) 1006*; Steinicke; Allgem. Acetylenges. Falbe und Borchardt; Astra-Ges. f. transportable Acetylenapp.) 1005*; (Voigt; Ergasser) 1006*; Dauber; Oudry u. Vezin) 1074*.
Acetylengas, Reinigung auf mechanischem Wege (Trendel) 160*.
Acetylenhydrate (Berthelot) 246.
Acetylenkupferverbindung (Berthelot und Delépine) 585.
Acetylenlampe (Forbes) 1005*.
Acetylenlaternen (Dimand) 854*.
Acetylenreihe, Säuren (Ruhemann u. Cunnington) 1017.
Acetylenschwarz, Darst. (Hubon) 896*.
Acetylensilber, Chloride (Berthelot und Delépine) 584. — Jodide (Berthelot u. Delépine) 585. — Nitrat (Berthelot und Delépine) 584.
Acetylentetracarbonsäureester (Ipatjew) 25; (Nef) 937.
Acetylhydrozimmthydroxamsäure (Thiele u. Pickard) 910.
Acetylleukoäthylenblau (Cohn) 442. 503*.
Acetylleukomethylenblau (Cohn) 442. 503*.
Acetylmethylheptenon, cyklische Isomerisation (Léser) 184.
Acetylmonomethylaminocampher (Duden u. Pritzkow) 117.
Acetyloxykumarin (Aktienges. f. Anilinfab. 408*.
Acetylpalmityldioxim (Ponzio u. de Gaspari) 525.
Acetylphenylacetylen (Nef) 934.
Acetylphenylendiamincarbonsäure, Darst. (Farbenfabriken) 951*.
Acetylphenylessighydroxamsäure (Thiele u. Pickard) 911.
Acetylphenylglycincarbonsäure (Farbenfabriken) 462*.
Acetylpiperidin (Auerbach u. Wolffenstein) 775.
Acetylpropionylhydrazoxim (Ponzio) 434.
Acetylpseudoaminoäthoxyphenimesatin (Marchlewski u. Radcliffe) 308.
Acetylpseudoisatin (Marchlewski u. Radcliffe) 308.
Acetylpyrogallol, Darst. (Knoll & Co.) 1037*.
Acetylresorcin, Darst. (Knoll & Co.) 948*.
Acetylrhodamin (Meyer u. Sundmacher) 384.
Acetylsalicylsäure (Dreser) 346.
Acetylstearyldioxym (Ponzio u. de Gaspari) 525.
Acetyltrimethylentricarbonsäureester (Ruhemann u. Cunnington) 609.
Acetylzimmthydroxamsäure (Thiele u. Pickard) 910.
Acidcelluloselakton (Bumcke u. Wolffenstein) 753.
Acidylphenylglycincarbonsäure, Darst. (Farbenfabriken) 462*.
Ackerboden, Best. d. assimilierbaren Nährstoffe (Wilfarth) 536. — Wrkgg. d. Meerw. (Swaving) 136.

Ackererden, Best. d. kohlensauren Kalks (Mayer) 143.
Acrylhydrosulfamine (Busch) 376.
Acylpiperidine (Auerbach u. Wolffenstein) 775.
Additionsprodukt $C_8H_{10}N_2O + C_5H_8O_2$ (Gabriel u. Colman) 109.
Adipinsäure, Bildg. (Aschan) 182.
Äpfelsäure, optische Drehung (Walden) 1088. — Verh. beim Erhitzen (Walden) 904. — Zers. durch Spaltpilze (Emmerling) 346.
Äthan, Kp. u. F. (Ladenburg u. Krügel) 241. — Sulfocyanat (Kohler) 363. — spez. Wärme (Daniel u. Pierron) 820.
Äthanprotokatechunitril (Mouren) 620.
Äthantetracarbonsäureester (Ruhemann u. Cunnington) 1018.
Äthenbrenzkatechin (Mouren) 620.
Äthenylaminophenylbenzimidazol (v. Niementowski) 105.
Äthenylaminophenyltolimidazol (v. Niementowski) 106.
Äthenilaminotolylbenzimidazol (v. Niementowski) 106.
Äther, Best. in Ggw. v. Petroläther (Richmond) 572. — gemischte, Darst. (Peter) 30. — Einfl. d. W. auf d. Bildungsgeschwindigkeit (de Bruyn u. Steger) 861. — Kp. u. F. (Ladenburg u. Krügel) 241. — Nachw. v. Aldehyd (Blaser) 848.
Ätherextraktionen (Hopkins) 577.
Äthoxyamidobenzaldehyd (Geigy & Co.) 927*.
Äthoxyaminophenimesatin (Marchlewski u. Radcliffe) 308.
Äthoxybenzimidazolon (Cohn) 710.
Äthoxybenzoësäurethionaphtalid (Gattermann) 194.
Äthoxybenzoësäurethiotoluid (Gattermann) 193.
Äthoxychalkon (v. Kostanecki u. Tambor) 289.
Äthoxydimethoxybenzalcumaranon (v. Kostanecki u. Różycki) 716.
Äthoxydiphenylanthron (Tétry) 204.
Äthoxyhexahydrotoluylsäure (Sernow) 99.
Äthoxyindophenazin (Marchlewski u. Radcliffe) 308.
Äthoxymethoxybromflavonon (v. Kostanecki u. Oderfeld) 289.
Äthoxymethoxyflavon (v. Kostanecki u. Oderfeld) 289.
Äthoxymethoxyflavonon (v. Kostanecki u. Oderfeld) 289.
Äthoxymethylenacetessigester, Einw. auf Acetondicarbonsäureester (Errera) 1018.
Äthoxymethylencyanessigsäureamylester (de Bollemont) 91.
Äthoxymethylencyanessigsäureäthylester (de Bollemont) 91.
Äthoxymethylencyanessigsäuremethylester (de Bollemont) 91.
Äthoxymethylenmalonsäureester, Einw. auf Acetondicarbonsäureester (Errera) 1020.
Äthoxyphenylbiazolon (Busch) 377; (Busch u. Stern) 663.
Äthoxylphenylendiamin (Marchlewski u. Radcliffe) 308.
Äthoxyphenylglycinyläthoxyphenylharnstoff) Frerichs u. Beckurts) 420.
Äthoxyphenylglycinyläthylurethan (Frerichs u. Beckurts) 421.
Äthoxyphenylglycinylharnstoff (Frerichs u. Beckurts) 420.
Äthoxyphenylglycinylmethylharnstoff (Frerichs u. Beckurts) 420.
Äthoxyphenylglycinylphenylharnstoff (Frerichs u. Beckurts) 420.
Äthoxyphenylhydantoin (Frerichs u. Beckurts) 421.
Äthoxyphenylthiobiazolon (Busch) 377; (Busch u. Stern) 663.
Äthoxyphenylurethan, Sulfos. (Cohn) 960.
Äthoxytoluylsäurethiobromanilid (Gattermann) 194.
Äthoxytoluylsäurethiochloranilid (Gattermann) 194.
Äthoxytoluylsäurethiopseudocumidid (Gattermann) 193.
Äthoxytoluylsäurethiotoluid (Gattermann) 193.
Äthoxytoluylsäurethioxylidid (Gattermann) 193.
Äthylacetessigester (Posner) 1056.
Äthylätherphenylsalicylsäure (Heyl) 97.
Äthylalkohol, Einw. auf sein Natriumderiv. (Guerbet) 20. — Kp. u. F. (Ladenburg u. Krügel) 241.
Äthylallylthiohydantoïn (Andreasch) 805.
Äthylallylthioparabansäure (Andreasch) 806.
Äthylallylparabansäure (Andreasch) 806)
Äthylamidobenzaldehyd (Geigy u. Co.) 927*.
Äthylamidonaphtaldehyd (Geigy u. Co.) 927*.
Äthylamidotoluylaldehyd (Geigy u. Co.) 927*.
Äthylamin aus Acetamid (Guerbet) 338. — Kp. u. F. (Ladenburg u. Krügel) 241.
Äthylammoniumselenit (Divers u. Hada) 91.
Äthylammoniumsulfit (Divers u. Ogawa) 91.
Äthylanilidochinondicarbonsäureester (Guinchard) 248.
Äthylbenzol, Kp. u. F. (Ladenburg u. Krügel) 241.
Äthylbenzylamidobenzaldehyd (Geigy u. Co.) 927*.
Äthylbenzylcyanessigsäureimidoester (Hessler) 705.
Äthylborat, Nichtexistenz (Copaux) 700.
Äthylchlorphosphin (Guichard) 128.
Äthylcyanacetamid (Hessler) 703.
Äthylcyanessigester (Hessler) 703.
Äthylcyanessigsäure (Hessler) 703.
Äthyldisulfid (Klinger) 644.

Äthyldithioäthylbuttersäureäthylester (Posner) 1056.
Äthylditoluylglycerate, Drehungsvermögen (Frankland u. Aston) 100.
Äthyldivinyl (Ipatjew u. Kurdjumow) 19.
Äthylen, fl., spez. Gewicht (Ladenburg u. Krügel) 2. — Kp. u. F. (Ladenburg u. Krügel) 241.
Äthylenbisphenylimidotriazolin (Cuneo) 432.
Äthylendiamin, Bildg. sekundärer Basen (Bleier) 195.
Äthylendiamin, Einw. auf Acenaphtenchinon (Ampola u. Recchi) 339. — thermochem. Best. (Berthelot) 556.
Äthylendiaminverbindungen v. Salzen zweiwertiger Metalle (Werner, Spruck, Megerle u. Pastor) 603.
Äthylendibenzolsulfamid (Bleier) 195.
Äthylendiphenyläther, Dithioanilid (Gattermann) 193.
Äthylendisulfid (Strömholm) 1107.
Äthylenditoluolsulfamid (Howard u. Marckwald) 366.
Äthylenmerkaptan (Strömholm) 1107.
Äthylheptadecylketon (Ponzio u. de Gaspari) 525.
Äthylheptadecylketoxim (Ponzio u. de Gaspari) 525.
Äthylhexamethylen (Kursanoff) 1088.
Äthylhydroxylamin (Pierron) 700.
Äthylidenaceton (Claisen) 31.
Äthylidendioxydinaphtyl (Fosse) 438.
Äthylidendiphenylsulfon (Posner u. Fahrenhorst) 1001.
Äthylidendisulfon (Posner) 1056.
Äthylisophenylharnstoff (Stieglitz u. Mac Kee) 111.
Äthyljodphtalazin (Paul) 375.
Äthylmalonitril (Hessler) 704.
Äthylmorphin, Darst. (Merck) 408*.
Äthylmethylnitrophenyloxypyrrodiazol (Ponzio) 435.
Äthylmethylphenyloxypyrrodiazol (Ponzio) 434.
Äthylnaphtalanmorpholin (Knorr) 311.
Äthylnaphten (Kurssanow) 477.
Äthylnitrolsäure, isomere Salze (Hantzsch) 22.
Äthyloxybenzoat, Einw. v. Sulfurylchlorid (Mazzara) 478.
Äthyloxychlorphosphin (Guichard) 128.
Äthylparabansäure (Andreasch) 805.
Äthylpentadecylketon (Ponzio u. de Gaspari) 525.
Äthylphenol (Meissel) 757.
Äthylphenylamidobenzaldehyd (Geigy & Co.) 927*.
Äthylphenylglycinylharnstoff (Frerichs u. Beckurts) 420.
Äthylphenylhydrazin, asymmetrisches (Bamberger) 199.
Äthylphenylparabansäure (Andreasch) 806.
Äthylphenylphosphanilin (Morel) 93.
Äthylphenylphosphamin (Morel) 93.
Äthylphenylphosphate, gemischte, Darst. (Morel) 92.
Äthylphenylphosphorsäure (Morel) 92.
Äthylphenylthioparabansäure (Andreasch) 806.
Äthylphenylthiohydantoïn (Andreasch) 805.
Äthylphosphinige Säure (Guichard) 128.
Äthylphtalazin (Paul) 374.
Äthylphtalazon (Paul) 375.
Äthylphyllotaonin (Marchlewski) 588.
Äthylpipekolin (Hohenemser und Wolffenstein) 776.
Äthylpulvinsäure (Zopf) 55.
Äthylsalicylat (Mazzara) 477.
Äthylsulfochlorphosphin (Guichard) 128.
Äthylsulfonglutakonsäure (Posner) 1057.
Äthyltetramethylendisulfon (Autenrieth u. Wolff) 35.
Äthyltetramethylendisulfid (Autenrieth u. Wolff) 35.
Äthylthioäthylisokrotonsäure (Posner) 1056.
Äthylthiohydantoïn (Andreasch) 804.
Äthylthioncarbamat (Wheeler und Barnes) 619.
Äthylthioparabansäure (Andreasch) 805.
Äthylvanillin (v. Kostanecki u. Rózycki) 716
Affinität zwischen Säuren u. Basen in Methylalkohol (Minozzi) 512.
Agavefasern, Gewinnung (Boeken) 279*.
Akkumulator, Bruttoformel (Sieg) 357. — mit Glaspulverfüllung (Behrend) 464 — Theorie (Dolezalek) 83.
Akkumulatoren, Theorie (Elbs) 356.
Akkumulatorenkasten (Jobben) 1040*.
Akridylbenzoësäure (Meyer u. Gross) 71
Akrosazon (Fenton u. Jackson) 959.
Aktivität, optische (Frankland u. Aston) 10
Alanin (Fischer) 765.
Alaunseesalzbäder, Schnellanalyse (Jea 574.
Albaspidin (Hausmann) 919.
Albo-Carnit (Frühling) 319.
Albumin, Einw. von verdünnten Säure Alkohol u. Erwärmen (Panormow) 4 — neue Rk. (Gnezda) 321. — Prote substanz (Osborne) 342. — der Sam des Johannisbrotbaumes, Zus. (Bourq lot u. Hérissey) 482. 587. 670. — i Zelle d. Bienenkönigin (Süfs; Klett)
Albumine d. Eiweifses, Nomenklatur (normow) 480. — Krystallform (W mann) 393. — Verbb. mit Schwermeta (Chem. Fabr. Pfersee-Augsburg) 60
Albuminin (Panormow) 480.
Albuminoide, Absorptionsspektra (Bl 257. — Körper, neue Rkk. (Gnezda) — umkehrbare Verflüssigung (Tsvett)
Albumosen, Best. (Effront) 457. — Na im Harn (v. Aldor) 728. — Umw lung in eiweifsähnliche Körper (Lepi 528.
Albumosurie, enterogene (v. Aldor) 7

Aldehyd, cyklischer, d. Terpenreihe, Darst. (Krauth) 927*. — Kp. u. F. (Ladenburg u. Krügel) 241. — Nachweis im Äther (Blaser) 848.
Aldehyde, kondensierende Wrkg. d. Cyankaliums (Claisen) 30. — Nachw. in Alkoholen (Istrati) 148; und Abscheidung (Bamberger) 200.
Aldehydlampe (Fournier) 463*.
Aldehydoäthylbenzylanilinsulfosäure (Geigy & Co.) 927*.
Aldehydobenzylanilinsulfosäure (Geigy & Co.) 927*.
Aldehydobenzyltoluidinsulfosäure (Geigy & Co.) 927*.
Aldehydodibenzylanilinsulfosäure (Geigy & Co.) 927*.
Aldehydodiphenylaminsulfosäure (Geigy & Co.) 927*.
Aldehydomethylbenzylanilinsulfosäure (Geigy & Co.) 927*.
Aldehydonaphtylaminsulfosäure (Geigy & Co.) 927*.
Aldehydosäuren, Kondensationsprodd., mit Ketonen (Fulda) 870.
Aldehydphenylhydrazone, Oxydation zu α-Diketonosazonen (Biltz u. Wienands) 585.
Aldol, Darst. (Claisen) 30.
Alinit (Krüger u. Schneidewind) 628.
Alinitbakterien, Assimilation d. Luftstickstoffs (Stoklasa) 132.
Alinitbakterium (Hartleb) 1061.
Alkachlorophyll (Marchlewski) 588.
Alkaliboden in Montana (Traphagen und Cobleigh) 627.
Alkalichloride, Lsgg., Oberflächenspannung (Linebarger) 8.
Alkalichloridlösungen, Elektrolyse (Wohlwill) 857.
Alkalien, Best. (Bonjean) 452; in Brunnenwässern (Bohlig) 790; im Harn (Příbram u. Gregor) 793. — Einw. v. Jod (Péchard) 171.
Alkalipermanganat (Deifsler) 1072*.
Alkalipersulfat (Deifsler) 1072*.
Alkalisalze, kontinuierliche Elektrolyse, mittels Quecksilbertkathode (Solvay & Co.) 1071*.
Alkaliseralbumin (Patein) 851.
Alkalisilikat, Darst. (Henkel & Co.) 497*.
Alkaliuranyloxalate (Rosenheim u. Lienau) 23.
Alkaloid, flüssiges, in der Granatwurzelrinde (Piccinini) 879.
Alkaloidbestimmung in Cortex Granati (Ewers) 795.
Alkaloidbestimmungen, Anw. von Chloralhydrat (Schaer) 975.
Alkaloide, acidimetrische Best. (Falières) 406. — Best. (Scholtz; Kippenberger) 156. 274; (v. d. Wielen) 495. 595; (Gordin) 1035. — d. Granatbaumes, Konst. (Piccinini) 479. 808. — neuere, Bestimmungsmethoden (Linde) 686. — neues Reagens (Mecke) 683. — d. Opiums (Leroy) 479. — Verhalten zu rauchender Salpeters. (Kunz-Krause) 121.
Alkaloidhaltige Substanzen, Unters. (Gordin u. Prescott) 890.
Alkohol, Bedeutung als Nahrungsmittel (Rosemann) 915. — Best. in Ggw. von Petroläther (Richmond) 572. — Bildg. in d. Geweben d. Pflanzen (Berthelot) 212; in d. Holzstämmen (Devaux) 212. — cyklischer, primärer, d. Terpenreihe, Darst. (Krauth) 928*. — eiweifssparende Wirkg. (Rosemann) 915. — physiolog. Bedeutung in der Pflanzenreihe (Mazé) 343. — Synthese (Berthelot) 246. — Wirkg. auf die Atmung der Menschen (Wendelstadt) 345.
Alkohole, Dielektrizitätskonstanten und Aggregatzustandsänderungen (Abegg u. Seitz) 242. — Giftigkeit (Lamanna) 446. — kryoskopisches Verh. (Biltz) 243. — Nachw. v. Aldehyden (Istrati) 148; von Methylalkohol (Wolff) 229.
Alkoholische Fll., Behandlung mit Luft, Sauerstoff, Ozon (Hilliard) 1075*; Reinigung (Hewitt) 1007*.
Alkoholnarkose, Theorie (Meyer) 64; (Baum) 65.
Alkylchinolincarbonsäuren, Bildg. (Garzarolli-Thurnlackh) 718.
Alkyldiazourethane (Brühl) 647.
Alkyldibromphosphine (Guichard) 129.
Alkyldichlordibromphosphine (Guichard) 128.
Alkylenbrenzweinsäuren (Stobbe) 611.
Alkylgruppen, Einw. von Kaliumpersulfat (Moritz u. Wolffenstein) 777.
Alkylhaloide, Wirkg. auf Phenylhydrazin (Allain-Le Canu) 378.
Alkylisoharnstoffe, Darst. aus Cyanamiden (Stieglitz u. Mac Kee) 111.
Alkyljodide, Rk. mit Hydroxylamin (Dunstan u. Goulding) 618.
Alkylmalonitrile (Hessler) 703.
Alkyloxybenzoate, Einw v. Sulfurylchlorid (Mazzara) 477; (Mazzara u. Roland) 478.
Alkylphenylhydrazine, Benzolsulfonierung (Bamberger) 199.
Alkylphenylkohlensäureester (Morel) 825.
Alkylphosphinsäuren, Anhydride (Guichard) 129.
Allanit (Muthmann u. Stützel) 933.
Allantoinbildung aus Harns. (Fischer und Ach) 424.
Allenkohlenwasserstoffe (Ipatjew) 17.
Allocinchonin (v. Arlt) 773; (Skraup) 778.
Alloergativ (Klinger) 644.
Allophansäureäthylester (Frerichs) 287.
Alloxurkörper (Krüger) 1026. — Ausscheidungsverhältnis bei Nephritis (Martin) 266.
Allylalkohol, Hydrogenation (Speranski) 181.

Allylmethylanilinpikrat, Krystallform (Wedekind) 17.
Allylurethan (Manuelli u. Comanducci) 824.
Aloïne (Léger) 210. 442.
Altaït (Hoffmann) 74.
Aluminium, Abscheidung aus geschmolzenen Magmen (Pratt) 809. — direkte Verb. mit Stickstoff (Arons) 643. — Eigenschaften u. Anwendungen (Ditte) 12. — Mittel zur Erzeugung hoher Temperaturen (Goldschmidt) 459. — Plattierung (Basse und Selve) 812*. — reduzierende Eigenschaften (Duboin u. Gauthier) 470.
Aluminiumanode, Vorgang (Norden) 690.
Aluminiumhydrosilikate (Glinka) 1063.
Aluminiumoxalate, Umsetzungen (Rosenheim) 182.
Aluminiumphosphat v. Grofs-Tresny (Kovár) 679.
Aluminiumplatten, Vorbereitung zum Umdruck (The Cornwall Printing Press Comp.) 501*.
Aluminiumquecksilberpaar (Cohen und Skirrow; Cohen u. Dakin) 648.
Amalgamieren (Bloume) 812*.
Ameisensäure, gemischte Anhydride (Béhal) 181.
Ameisenspiritus (Kühl) 582.
Amethyst, färbende Bestandteile (Nabl) 783. — gebrannter (Nabl) 783.
Amide, direkte Umwandlung in Amine (Guerbet) 708.
Amidine, Isomerieerscheinungen (Walther) 101.
Amidoacetondiamylsulfon (Posner u. Fahrenhorst) 1000.
Amidoacetondiphenylsulfon (Posner und Fahrenhorst) 1001.
Amidoacetophenon, kryoskopisches Verh. (Garelli u. Calzolari) 512.
Amidoäthanbrenzkatechin (Moureu) 620.
Amidoanilidooxalsäuremethylester (Anschütz u. Stiepel) 108.
Amidoazobenzol, kryoskopisches Verhalten (Garelli u. Calzolari) 512.
Amidobenzaldehyd (Geigy u. Co.) 927*.
Amidobenzoësäure (Pinnow) 101.
Amidobenzolazophenol (Meldola und Williams) 1113.
Amidobenzolsulfoazobenzoësäure (Löb) 408*.
Amidobenzolsulfosäure (Meyer u. Sundmacher) 383.
Amidobenzylanilin, Darst. v. Homologen (Farbwerke) 950*.
Amidobenzyltoluidin (Farbwerke) 950*.
Amidochromsäure (Meyer u. Best) 1045.
Amidochrysophansäure (Hesse) 998.
Amidodimethylanilin (Bamberger u. Tschirner) 293.
Amidodiphenylchinondiimid (Börnstein) 100.
Amidofluoran (Meyer u. Friedland) 382.
Amidoguanazylmethan (Wedekind u. Bronstein) 431.
Amidoguanidinbrenztraubensäure (Wedekind u. Bronstein) 430.
Amidoguanidinglyoxylsäure (Wedekind u. Bronstein) 430.
Amidomethylphenylosotriazol (Ponzio) 433.
Amidomethyläthylphenylosotriazol (Ponzio) 435.
Amidonaphtaldehyd (Geigy u. Co.) 927*.
Amidooxyanthrachinonsulfosäuren, Überführung in Polyoxyanthrachinonsulfos. (Farbwerke) 923*.
Amidophenacetursäure, Krystallform (Mügge, Römer u. Sommerfeldt) 246.
Amidophenol (Meyer u. Sundmacher) 383; (Cohn) 960.
Amidophenolsulfosäure (Cohn) 960.
Amidosäuren (Erlenmeyer jr.) 294. — racemische, Spaltung in d. optisch-aktiven Komponenten (Fischer) 764.
Amidoselenite, Nichtexistenz (Divers u. Hada) 91.
Amidosulfonal (Posner u. Fahrenhorst) 999.
Amidosulfonsäure (Marino) 9.
Amidotoluidooxalsäuremethylester (Anschütz u. Stiepel) 108.
Amidotolunaphtoakridin (Ullmann) 1006*.
Amidotoluyltoluidin (Farbwerke) 950*.
Amidovanillinsäure (Vogl) 762.
Amidozimmtsäure (Erlenmeyer jr. u. Kunlin) 340.
Amine aromatische Oxydation (Caro) 190; tertiäre (Haeussermann u. Bauer) 294. — Einw. von H_2O_2 (Dunstan und Goulding) 1024. — fette, Einw. d. Jods (Norris u. Franklin) 171. — höhere, d. aliphatischen Reihe (Jeffreys) 363. — primäre, Bildungsweise (Guerbet) 623. — sekundäre u. tertiäre aliphatische, Einw. v. H_2O_2 (Dunstan u. Goulding) 101. — Trennung v. primären, sekundären u. tertiären, nach Methode v. Grinsberg (Ssolonina) 867.
Aminlsgg., wässerige, Zustand (Hantzsch u. Sebaldt) 1042.
Aminoarrylsulfide (Busch) 376.
Aminoazotoluoläthylmethan (Busch u. Hartmann) 1116.
Aminoazotoluolcarbamid (Busch u. Hartmann) 1116.
Aminoazotoluolcarbanilid (Busch u. Hartmann) 1116.
Aminobenzaminoanilid (v. Niementowski) 104.
Aminobenzaminotoluid (v. Niementowski) 104.
Aminobenzolthiothiobiazolthiol (Ziegele) 37[illegible]
Aminocampher, Abkömmlinge (Duden u. Pritzkow) 117.
Aminocampholene (Blaise u. Blanc) 3[illegible]
Aminodichlorphenylguanidin (Busch) 105[illegible]
Aminodimethylanilin (Pinnow) 190.

Aminodimethyldiphenylcarbamid (Vittenet) 480.
Aminodioxynaphtalin (Graebe) 1122.
Aminoflavinduline (Kehrmann u. Kikine) 913.
Aminohexan (Markownikoff) 473.
Aminoindazol (Bamberger) 196.
Aminolyse (Goldschmidt u. Salcher) 5.
Aminomethylbenzophenon (Hanschke) 388; 389.
Aminonitranisol (Reverdin u. Eckhard) 905.
Aminophenetidin (Cohn) 710.
Aminophenimesatin (Marchlewski) 1118.
Aminophenol (Pinnow) 101. — (Meyer u. Sundmacher) 388.
Aminophenylaminobenzimidazol (Kym) 656.
Aminophenylbenzimidazol(v.Niementowski) 104.
Aminophenyloxtolimidazol (v. Niementowski) 104.
Aminophenyltolimidazol (v. Niementowski) 104.
Aminotartrazinogensäure (Anschütz) 107.
Aminotetramethylpyrrolidin (Pauly u. Rossbach) 370.
Aminovaleraldehyd (Auerbach u. Wolffenstein) 775.
Ammoniacum, Analyse (Dieterich) 542.
Ammoniak, Best. in d. natürl. Wässern (Winkler) 142. 320. — Kp. u. F. (Ladenburg u. Krügel) 241.
Ammoniaklsgg., wässeriger Zustand (Hantzsch und Sebaldt) 1011.
Ammoniakverbindungen, Dissociation, bei d. Berührung mit W. (Jarry) 249.
Ammoniummagnesiumphosphat, Zus. (Neubauer; Gooch u. Austin) 974.
Ammoniummonofluorselenat (Weinland u. Alfa) 172.
Ammoniumnitrat, Zerfliefsen (Kortright) 414.
Ammoniumperchlorat, Darst. (Alvisi) 813*.
Ammoniumquecksilberjodid, Einw. v. W. (François) 175.
Ammoniumsalze, Isomerie (Ssabanejeff) 32.
Ammoniumthiosulfat, Elektrolyse (Pierron) 87.
Amygdalin, thermochem. Best. (Berthelot) 556.
Amygdalinamidoxim (Schiff) 992.
Amylaceenverdauung im Magen der Carnivoren (Friedenthal) 1030.
Amylalkohol, optische Aktivität (Walden) 3. — inaktiver, Einw. auf sein Natriumderiv. (Guerbet) 20.
Amylamin, neues (Trasciatti) 801.
Amylchlorid (Gurewitsch) 757.
Amylchlorphosphin (Guichard) 128.
Amylketopseudonitrol (Ponzio) 33.
Amyloxychlorphosphin (Guichard) 128.
Amylphenol (Gurewitsch) 757.
Amylphosphin (Guichard) 128.
Amylphosphinige Säure (Guichard) 128.
Amylphosphinsäure (Guichard) 129.
Amylradikal, optische Aktivität (Brjuchonenko) 181.
Amylsulfochlorphosphin (Guichard) 128.
Amylsulfophosphinsäureäthylester (Guichard) 129.
Amyltetrasulfid (Troeger u. Hornung) 646.
Amyltrisulfid (Troeger u. Hornung) 646.
Anämie durch Aderlafs (Botazzi u. Cappelli) 529.
Anästhesierung mit Chloroform (Masson) 88.
Analcim (Hillebrand) 75. — v. Baku (Glinka) 678.
Analyse, mikrochemische (Pozzi-Escot) 973.
Andesit (Gregory) 1137.
Anemonin (Meyer) 780.
Anemoninsäure (Meyer) 780.
Anemonintetrabromid (Meyer) 780.
Anemonolsäure (Meyer) 780.
Anethol (Klages) 94.
Anetholderivate, krystallographische Unterss. (Boeris) 415.
Anhydride acyklischer u. cyklischer Säuren (Béhal) 1047.
Anhydrit (Vater) 785.
Anhydroacetonbenzil, Kondensation mit Aldehyden (Japp u. Findlay) 306.
Anhydroacetonbenzyl, Kondensationen mit Aldehyden (Japp u. Findlay) 1051.
Anhydroacetonbenzillävulinsäure (Japp u. Findlay) 307.
Anhydrobisaminocampher (Duden u. Pritzkow) 314.
Anhydrodimethylbutantricarbonsäure (Perkin jr. u. Thorpe) 833.
Anhydrohomocamphoronsäure (Lapworth u. Chapman) 253.
Anhydrophenylbutantricarbonsäure(Thorpe u. Udall) 834.
Anhydroprodukt (Walden) 904.
Anhydroverbindungen, neue Arten (v. Niementowski) 103.
Anilidooxynaphtochinon (Zincke u. Ossenbeck) 309.
Anilin (Busch) 1051. — Einw. v. Brom (Wheeler u. Valentine) 1049. — Oxydation (Börnstein) 100; (Bamberger u. Tschirner) 190. — Umwandlung in Phenylhydroxylamin (Bamberger u. Tschirner) 190. — volum. Best. (Denigès) 406; in Lsg. (François) 154.
Anilinazodiacetbernsteinsäureester (Bülow u. Schlesinger) 1111.
Aniline, tertiäre (Pinnow) 101.
Anilinphosphat (Klages u. Lickroth) 95.
Anilinsalze d. Phtalss. (Graebe u. Buenzod) 372.
Anilinschwarz (Caro) 190.
Anime, Analyse (Dieterich) 541.
Anisalcampher (Haller) 115.
Anisaldehyd (v. Kostanecki und Oderfeld) 289. — Kondensation d. Cyanhydrine (Minovici) 651.

Anisaldoxime (Carveth) 1015.
Anisamidin (Gabriel u. Colman) 109.
Anisbenztolhydroxylamin, Krystallform (Reuter) 179.
Anisilosazon (Biltz u. Wienands) 585.
Anisol (Klages u. Lickroth) 96.
Anisoylbenzoylmethan (Pond, Maxwell u. Norman) 1118.
Anissäure (v. Kostanecki u. Oderfeld) 290.
Anissäurethioanilid (Gattermann) 192.
Anissäurethioanisidid (Gattermann) 193.
Anissäurethiobromanilid (Gattermann) 194.
Anissäurethiochloranilid (Gattermann) 194.
Anissäurethionaphtalid (Gattermann) 194.
Anissäurethiophenetidid (Gattermann) 193.
Anissäurethiotoluid (Gattermann) 193.
Anistolhydroxamsäure, Krystallform (Reuter) 179.
Anisylcampher (Haller) 115.
Anisyldimethylthiobiazolinthiol (Busch u. Best) 661.
Anisyldithiobiazolonthiol (Busch u. Münker) 660.
Anisyldithiocarbazinsäure (Busch u. Best) 661.
Anisylidenacetophenon (Pond, Maxwell u. Normann) 1118.
Anisylpentahydrodiazthin (Busch u. Best) 661.
Anorganische Verbb., Konst. (Werner) 517. 519. 603. 698. 986.
Anorthit vom Vesuv (Viola) 785.
Anstrichmasse, nicht efflorierende (Kleinsteuber) 815*.
Anthracen, Ketone (Lippmann u. Fleifsner) 717.
Anthracenreihe, neue Nitroderivv., Darst. (Farbenfabriken) 550*.
Anthrachinoncarbonsäure (Limpricht) 964.
Anthrachinonderivate, Darst. aus Dinitroanthrachinon (Farbenfabriken) 928*. — Einführung v. Hydroxylgruppen (Farbenfabriken) 827*.
Anthragallol, Halogenderivv. (Slama) 966.
Anthranilsäuremethylester, Nachw. in ätherischen Ölen (Hesse) 994.
Anthranolcarbonsäure (Limpricht) 963.
Antraphenon (Lippmann u. Fleifsner) 718.
Antiarsenin (Besredka) 451.
Antidiazohydrate (Hantzsch, Schümann u. Engler) 302.
Antidiazourethan (Hantzsch, Schümann u. Engler) 302.
Antilab (Morgenroth) 1059.
Antimellin 626.
Antimon, Best. in Erzen (Brown jr.) 631. — Trennung v. Zinn (Bornemann) 408.
Antimonoxalate (Rosenheim u. Bierbrauer) 24.
Antimonpentasulfid (Klenker) 9.
Antimontrioxyd, Einw. auf S_2Cl_2 (Oddo u. Serra) 1092.
Antipepton (Siegfried) 259; (Kutscher) 561.
Antipyrin, Doppelchlorür mit Kupfer (Schuyten) 37. — Rkk. (Hoffmann) 840. — Salzsaures (Michaelis u. Pasternack) 754.
Anytolpräparate, Desinfektionskraft (Schwab) 486.
Apfelsäure d. Crassulaceen (Mayer) 212.
Apoisocinchonin (Skraup) 778.
Aposafraninsulfosäuren, Darst. (Aktienges. f. Anilinfabrikation) 504*.
Apparate d. Firma Alt, Eberhardt u. Jäger (Göckel) 2.
Appreturmaschinen (Gebauer) 280*.
Arabinose (Bourquelot) 32.
Arabins. aus der Zuckerrübe (Votoček u. Šebor) 1022.
Aräometer, geaichte (Göckel) 507.
Aräometerteilungen, empirische (Fuchs) 507.
Aragonit, Pseudomorphosen nach Glauberit (v. Jeremejeff) 677.
Aralien (Alpers) 623.
Araroba (Hesse) 998.
Argongehalt in Cermineralien (Tschernik) 677.
Argento-Cuprisalze (Sabatier) 471.
Arginin (Gulewitsch) 121. 257. — Proteinverb. (Susuki) 558. — Wrkg. auf d. Eiweifskörper (Lawrow) 839.
Argininsilber (Gulewitsch) 121.
Argon (Berthelot) 359. — Rkk. mit den Quecksilberradikalen (Berthelot) 586. — Stellung im periodischen System (Howe) 578.
Argyrodit, zinnführender (Prior u. Spencer) 268.
Aromatische Verbb., Einw. v. Äther und Aluminiumchlorid (Jannasch u. Rathjen) 755. — ungesättigte (Brühl) 619.
Arsen, Best. in Erzen (Bennet jr.) 142. — Best. im Pariser Grün (Smith) 631. — Einw. v. Kaliumammonium (Hugot) 985. — Nachweis auf biologischem Wege (Scholtz) 1032. — Neue Verb. mit Tellur (Szarvasy u. Messinger) 85. — Vergiftung (Besredka) 451.
Arsenide d. Strontiums, Bariums u. Lithiums (Lebeau) 333.
Arsenpentasulfid (Mac Cay) 747.
Arsentrioxyd, Einw. auf S_2Cl_2 (Oddo und Serra) 1092.
Arzneimittel, Unters. durch Veraschen (Doumergue) 625.
Arzneimittelträger (Brunnengräber) 796*.
Asaron (Klages) 94.
Asbest, feuerbeständige biegsame Platten (Graham) 815*. — Pseudomorphose nach Biotit (Uroschewitsch) 490.
Asbestfilter (Lohse) 689.
Aschebestimmung (Heraeus) 1039*.
Asparaginsäure (Fischer) 765.
Aspergillus niger (Gillot) 129.
Asphalt, albertitähnlicher (Taft) 809. — Best. d. Schwefels (Herting) 885. — Best.

v. Schwefel (Peckham) 630. — Künstl. Darst. (Day) 223; (Hayward) 815*.
Asphaltsstampfarbeiten, pulverförmiges Rohmaterial (Rauschenbusch) 815*.
Asphyxie, spontane (Devaux) 212.
Aspidin (Hausmann) 919.
Aspidinin (Hausmann) 919.
Aspidinol (Hausmann) 919.
Aspirator, neuer (Rosenheim) 161.
Aspirin (Dreser) 346.
Asterol (Chem. Fab. Hoffmann, La Roche & Co.) 533.
Ataxit (Cohen) 271.
Atmung d. Menschen, Wrkg. einiger Morphinderivv. (Winternitz) 884.
Atmungslehre (Lewandowsky) 483.
Atmosphäre, Menge d. Sauerstoffs (Stoney) 7. — Stelle d. neuen Bestandteile im periodischen System (Howe) 578.
Atomgruppierungen, labile, Nachw. (Hantzsch) 4.
Atommagnetismus (Meyer) 740.
Atomtheorie, Dalton'sche, Genesis (Debus) 332; (Kahlbaum) 740.
Atranorsäure (Zopf) 56.
Atropin (Hesse) 992.
Atroscin (Hesse) 993.
Auerbachit (v. Jeremejeff) 676.
Aufbereitung v. Feinkorn (Ferraris) 1073*.
Augit (Hillebrand) 75.
Auramin, Konst. (Graebe) 204.
Ausgufsmasse, nicht efflorierende (Kleinsteuber) 815*.
Azelaïnsäureäthylester (Miller) 182. 417.
Azelon (Miller u. Tschitschkin) 181. 417.
Azobenzol (Caro) 190.
Azofarben aus Diamidodimethylcarbazol u. β-Naphtol, schwarze, Darst. auf d. Faser (Farbwerke) 688*.
Azofarbstoff, brauner, aus Diazoazoverb. d. m-Phenylendiamins, Darst. (Epstein) 639*; d. m-Toluylendiamins, Darst. (Epstein) 639*. — $C_{28}H_{18}N_4S_3O$ (Busch u. Wolff) 658. — substantiver, aus Amidonaphtodisulfos. H., Darst. (Farbwerke) 352*.
Azofarbstoffe, Darst. aus 1 Mol. α_1-α_4-Amidonaphtol-α_2-sulfos. u. 3 Mol. Diazoverb. (Aktienges. f. Anilinfab.) 922*.
Azohydroxyamide (Bamberger) 102.
Azokörper, gemischte, Darst. (Löb) 408*.
Azomethinverbindungen (Ehrlich u. Sachs) 709.
Azophenin (Börnstein) 100.
Azotoluol (Schmidt) 1111.
Azoxyanisol, dielektrisches Verh. (Abegg u. Seitz) 469.
Azoxydihydrostilben (Schmidt) 1111.
Azoxytoluol (Schmidt) 1110.

Bacillus esterificans (Maassen) 1058. — faecalis alkaligenes, Biologie (Fischer) 217. — lactis aërogenes (Leichmann) 134. 217. 264; (Emmerling) 347. — praepollens (Maassen) 1058. — pyocyaneus (Boland) 265.
Backsteinkäse, Reifung (Laxa) 1128.
Backzwecke, Prod. aus Albumin u. Caseïn (Bernstein) 500*.
Bänder, konische, Appretieren (Daumas) 895*.
Bakterien in besprengtem und nicht besprengtem Strafsenstaub (Mazuschita) 398. — Einw. des elektrischen Stromes (Thiele und Wolf) 216. — fruchtätherbildende (Maassen) 1058. — nitrifizierende (Beddies) 531. — pathogene, Schicksal in d. Leiche (Klein) 217. — reduzierende Eigenschaften (Müller) 447. — d. Spreew. (Dirksen u. Spitta) 131. — Wesen (Winkler) 530. 723.
Bakterienfeindliche Stoffe der Leukocyten (Schattenfroh) 136.
Bakterium d. Alinits (Hartleb) 1061.
Bact. esterificans (Maassen) 1058.
Bananenfasern, Spalten in verspinnbare Fäserchen (Szymanski) 499*.
Barbaloïn (Léger) 442. 443.
Barbatinsäure (Zopf) 56.
Barium, Trennung von Strontium u. Calcium (Morgan) 348; (Küster) 974. — Vork. in d. Pflanze u. im Boden (Hornberger) 211.
Bariumarsenid (Lebeau) 333.
Barszcz (Epstein) 1128.
Baryt, Darst. aus Carbonat (Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud & Marnas) 814*.
Base $C_8H_{14}N_2$ (Howard und Marckwald) 365. — C_7H_9N (Wallach und Rath) 947. — $C_8H_{15}N$ (Wallach und Gilbert) 948. — $C_9H_{15}N$ (Wallach) 947. — $C_9H_{15}N$ (Wallach u. v. Biron) 947. — $C_8H_{14}ON.CH_3$ (Piccinini) 879.
Basen, tertiäre, Einw. v. H_2O_2 (Auerbach u. Wolffenstein) 774.
Batterie, galvanische (Cerpaux u. Wilbaux) 80*.
Batteriebehälter, Füllen und Entleeren (Decker u. v. Struve) 798*.
Batterien mit Eisen als aktivem Element (Beadle) 3.
Baumwollenblüten (Perkin) 256. 624.
Baumwollfarbstoff, brauner, schwefelhaltiger, Darst. (Farbenfabriken) 352*. — schwarzer, Darst. (Cassella & Co.) 921*; (Dahl & Co.) 1078*; aus Oxynitrodiphenylamin (Cassella & Co.) 896*.
Baumwollfarbstoffe, substantive, aus alkylsubstituierten β_1-α_4-Amidonaphtol-β_3-sulfoss. (Geigy & Co.) 504*. — violette, blaue u. schwarze schwefelhaltige, Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 922*.
Baumwollsamenöl, Nachw. (Soltsien) 539. — Verfütterung (Virchow) 395.

Bauxit v. Arkansas (Brauner) 74.
Bdellium, Analyse (Dieterich) 5 2.
Bedrucken v. Geweben mit teilweise verdeckten Musterfigg. (Silver Spring Bleaching & Dyeing Co.) 550*.
Behenolsäure (Komppa) 1016.
Beizen v. Wolle (Böhringer Sohn) 1077*.
Beizenfarbstoffe aus Dinitroanthrachinon, Darst. (Farbwerke) 1036*.
Benzalacetophenol (v. Kostanecki u. Tambor) 289.
Benzalacetophenondibromid (Wislicenus) 938.
Benzalacetylkreatinin (Erlenmeyer jr.) 295.
Benzalanilacetessigester (Bertini) 653.
Benzalbisacetylacetone, sechs isomere inaktive (Schiff) 964.
Benzalcornicularsäureester (Thiele u. Rössner) 50.
Benzalcornicularsäuremethylester (Thiele u. Rössner) 51.
Benzaldehyd, Einw. v. NaOH (Kohn und Trantom) 1111. — Kondensation mit Acetondicarbons. (Petrenko-Kritschenko u. Plotnikow) 187; mit Brenztraubens. (Erlenmeyer jr.) 98; der Cyanhydrine (Minovici) 651; mit Glykokoll (Erlenmeyer jr.) 297. — Kondensationsprod mit Isobutyraldehyd (Stritar) 761.
Benzaldehydcyanhydrin (Minovici) 652.
Benzaldehydnitrophenylhydrazon (Hyde) 201.
Benzaldiacetonamin (Pauly) 707.
Benzalglucoheptonsäure (Van Ekenstein u. de Bruyn) 863.
Benzalisodiphenyloxäthylamin (Erlenmeyer jr.) 299.
Benzalmesityloxyd (Pauly) 707.
Benzalmethylphenylcrotonlakton (Thiele) 44.
Benzalphenacylzimmtsäure (Thiele) 46.
Benzalphenylbutyrolakton (Thiele) 45; (Thiele u. Mayr) 48.
Benzalphenylcrotonlakton (Thiele) 44.
Benzalphenylglyoxalidon (Ruhemann und Cunnington) 1018.
Benzalphenylmethylcrotonlakton (Thiele) 46.
Benzalzuckersäure (Van Ekenstein und de Bruyn) 863.
Benzamidoäthenylnaphtylendiamin (Meldola u. Phillips) 1054.
Benzaminophenylbenzimidazol (v. Niementowski) 104.
Benzaminotolylbenzimidazol (v. Niementowski) 104.
Benzanilid (Meyer u. Sundmacher) 384.
Benzenylamidoximdinitrophenyläther (Werner u. Herberger) 907.
Benzenylaminotolylbenzimidazol (v. Niementowski) 106.
Benzenylbenzylamidoxim (Werner u. Herberger) 908.
Benzhydrole, Kondensation mit p-Chinonen und parachinoiden Verbb. (Möhlau und Klopfer) 649.
Benzhydroxamsäuregruppe, Umlagerungen (Werner u. Skiba) 202.
Benzhydrylamin, Darst. (Farbenfabriken) 948*.
Benzidin, Farbenrk. (Wolff) 569.
Benzidine, naphtylierte (Merz u. Strasser) 664.
Benzidinsenföl (Gattermann) 194.
Benzil, elektrolytische Studie (James) 869. — Kondensation mit Resorcin (v. Liebig) 716. — Reduktion (Thiele) 44.
Benzil-Benzoin-Reaktion (Bamberger) 200.
Benzildioximhyperoxyd (Werner u. Skiba) 202.
Benzilidendiphenylcyklopentenon (Japp u. Findlay) 307.
Benzilreaktion, sogenannte (Bamberger) 200.
Benzimidazole, Halogenalkylate, Oxydation (Pinnow u. Sämann) 656.
Benzimidobenzhydryloxyd (Japp u. Findlay) 252.
Benzimidoxydiphenylessigsäure (Japp und Findlay) 252.
Benzin, als Denaturierungsmittel f. Branntwein (Kayser) 234. — Ersatz in d. Technik (Ganswindt) 282. — Grosnysches (Charitschkow) 474.
Benzochinon (v. Pechmann u. Seel) 705.
Benzochinonbisdiphenylmethan (Möhlau u. Klopfer) 649.
Benzochinonbistetramethyldiaminodiphenylmethan (Möhlau u. Klopfer) 650.
Benzoëessigsäureanhydrid (Béhal) 1047.
Benzoësäure (Lloyd u. Sudborough) 99. — Elektrolyse (Schall) 477. — Leitfähigkeit, Einfl. v. Substituenten (Tingle) 621. — Nitrierung (Holleman) 251. — Verbb. mit Schwefels. (Hoogewerff und Van Dorp) 22.
Benzoësäureanhydrid, antiseptische Wrkg. (Salkowski) 674.
Benzoësäuredinitrophenylester (Kym) 102.
Benzoësäuren, disubstituierte (Lloyd und Sudborough) 98.
Benzoësäuretrinitrophenylester (Kym) 102.
Benzoflavine (Meyer u. Gross) 711.
Benzohexaphenyltrifurfuran (Japp u. Meldrum) 251.
Benzoïn, Einw. v. Phenylendiamin (Japp und Meldrum) 1027. — elektrolytische Studie (James) 869. — Furfuranderivv. (Japp u. Meldrum) 250. 1027. — Kondensation mit Resorcin (v. Liebig) 716. — Phenylhydrazon (Smith) 711.
Benzol, Chlorderivv., Einw. von Brom (Mouneyrat u. Pouret) 959. — Halogenverbb., Zersetzbarkeit (Loewenherz) 477. — Hydrierung (Brühl) 619. — Konst. (Thiele) 619.

Benzolazonaphtylaminäthylurethan (Busch u. Hartmann) 1117.
Benzolazophenetol, Krystallform (Tietze) 583.
Benzolcarbonsäuren, Hydrierung (Thiele) 42.
Benzoldiazopiperidid (Wallach u. Tewes) 1050.
Benzoldioxim (Zincke u. Schwarz) 304.
Benzolkern, Abspaltbarkeit v. Substituenten (Klages) 94.
Benzolreihe, Dinitrosoverbb. (Zincke und Schwarz) 303.
Benzolsulfoazobenzoësäure (Löb) 408*.
Benzolsulfodimethylenimid (Howard und Mackwald) 366.
Benzolsulfonäthylamid (Ssolonina) 867.
Benzolsulfonallylamid (Ssolonina) 868.
Benzolsulfonbutylamid (Ssolonina) 867.
Benzolsulfonbutylnitramid (Ssolonia) 867.
Benzolsulfoncamphylamid (Ssolonina) 868.
Benzolsulfonheptylamid (Ssolonina) 868.
Benzolsulfonisopropylamid (Ssolonina) 868.
Benzolsulfonisopropylnitramid (Ssolonina) 868.
Benzolsulfonisoundecylamid (Ssolonina) 868.
Benzolsulfonmetaxylid (Ssolonina) 868.
Benzolsulfonmethylamid Ssolonina) 867.
Benzolsulfonpropylamid (Ssolonina (867.
Benzolsulfonpropylnitramid (Ssolonina) 867.
Benzolsulfonpseudobutylamid (Ssolonina) 868.
Benzolsulfonsäuremethylphenylhydrazid (Bamberger) 199.
Benzolsulfonsäureäthylphenylhydrazid (Bamberger) 199.
Benzolsulfotrimethylenimin (Howard und Marckwald) 365.
Benzoltrisulfid (Troeger u. Hornung) 646.
Benzolverbindungen, Gesetze für d. Substitution (Armstrong) 249.
Benzophenon, Homologe, Spaltbarkeit durch Halogenwasserstoffs. (Weiler) 307. — Imine (Graebe) 204. — Synthese (Nencki) 756.
Benzophenonchlorid (Klages u. Fanto) 112.
Benzophenondicarbonhydroxamsäureanhydrid (Limpricht) 962.
Benzophenondicarbonsäure (Limpricht) 962.
Benzophenondicarbonsäureamid (Limpricht) 962.
Benzophenondicarbonsäureimid (Limpricht) 962.
Benzophenondicarbonsäureisoxazolon (Limpricht) 962.
Benzophenondicarbonsäuremethylesteroxim (Limpricht) 962.
Benzophenondicarbonsäuremonoanilid (Limpricht) 962.
Benzophenondicarbonsäurephenylhydrazid (Limpricht) 962.
Benzophenondiketodiphenyl (Limpricht) 962.
Benzophenondiketodiphenyldicarbonsäure (Limpricht) 963.
Benzophenondiketoditolyl (Limpricht) 963.
Benzophenonnitrophenylhydrazon (Hyde) 201.
Benzophenonphenylacetylen (Nef) 934.
Benzophenonphenylimid (Graebe) 204.
Benzophenonphenylimin, Derivv. (Graebe u. Keller) 205.
Benzopyrine, metallische (Schuyten) 38.
Benzotetraphenyldifurfuran (Japp u. Meldrum) 250.
Benzotetraphenyldipyrrhol (Japp u. Meldrum) 251.
Benzoylaceton (Bülow) 941.
Benzoylalanin (Fischer) 764.
Benzoylamidosulfonal (Posner u. Fahrenhorst) 1000.
Benzoylamidozimmtsäure (Erlenmeyer jr. u. Kunlin) 339.
Benzoylanthracen (Lippmann u. Fleifsner) 718.
Benzoylasparaginsäure (Fischer) 765.
Benzoylbenzolsulfonanilid (Ssolonina) 868.
Benzoylbenzylmalonitril (Hessler) 704.
Benzoylcyanid (Ehrlich u. Sachs) 709.
Benzoyleugenol (Merk) 927*.
Benzoylfurfuran (Marquis) 368.
Benzoylfurfuranoxim (Marquis) 368.
Benzoylglutaminsäure (Fischer) 765.
Benzoylglycincarbonsäure (Farbenfabriken) 462*.
Benzoylhydroximmthydroxamsäure (Thiele u. Pickard) 910.
Benzoylimidozimmtsäure (Erlenmeyer jr. u. Kunlin) 339.
Benzoylmesitylen (Weiler) 307.
Benzoylnaphtalanmorpholin (Knorr) 310.
Benzoylnitrobenzhydroxamsäure (Werner u. Skiba) 203.
Benzoylpentadekylamin (Jeffreys) 364.
Benzoylphenetidin (Cohn) 960.
Benzoylphenylacetylen (Nef) 934.
Benzoylphtalylhydroxylamin, Krystallform (Mügge, Bömer u. Sommerfeldt) 246.
Benzoylpikraminsäure (Kym) 102.
Benzoylpiperidin (Auerbach und Wolffenstein) 775.
Benzoylpropionsäure (Stobbe u. Heun) 615. — (Russwurm) 616.
Benzoylpyridincarbonsäuren (Fulda) 877.
Benzoylsuperoxyd, Verh. bei d. Verdauung (Nencki u. Zaleski) 395.
Benzoyltetrahydrochinaldin (Pope und Peachy) 120.
Benzoyltetrahydrotoluchinaldin (Pope und Rich) 256.
Benzoyltrimethylentricarbonsäureester (Ruhemann u. Cunnington) 609.
Benzoyltyrosin (Fischer) 766.
Benzoylundekylamin (Jeffreys) 364.
Benzoylxylol (Klages u. Lickroth) 96.

Benzoylzimmthydroxamsäure (Thiele und Pickard) 910.
Benzylallylamin (Posner u. Fahrenhorst) 1001.
Benzyläthylbenzylketoxim (Francis) 665.
Benzyläthylendiamin (Bleier) 195.
Benzylamidotoluylaldehyd (Geigy u. Co. 927*.
Benzylamidobenzaldehyd(Geigy u.Co.)927*.
Benzylaminobromnaphtochinon (Liebermann u. Schlofsberg) 388.
Benzylaminonaphtochinon (Liebermann u. Schlofsberg) 388.
Benzylaminophenylbenzimidazol(v.Niementowski) 105.
Benzylbenzylidenbrenzweinsäure (Stobbe) 26.
Benzylcarbaminophenylbenzimidazol (v. Niementowski) 105.
Benzylcyanacetamid (Hessler) 704.
Benzylcyanessigsäure (Hessler) 704.
Benzylcyanessigester (Hessler) 704.
Benzylidenacetophenondibromid (Pond, Maxwell u. Norman) 1118.
Benzylidenäthylphenylthiohydantoïn (Andreasch) 805.
Benzylidenallylphenylthiohydantoïn (Andreasch) 805.
Benzylidenanhydroacetonbenzil (Japp und Findlay) 307. 1051.
Benzylidenanhydroacetonbenzilcarbonsäure (Japp u. Findley) 1051.
Benzylidenanhydrobenzillävulinsäure (Japp u. Findlay) 307. 1051.
Benzylidenanilin (Ehrlich und Sachs) 709. — Einw. auf Brenztraubens. (Garzarolli-Thurnlackh) 751; von Säurechloriden (Garzarolli-Thurnlackh) 710.
Benzylidenbenzylbrenzweinsäure (Russwurm und Schulz) 617. — Äthylester (Russwurm u. Schulz) 617.
Benzylidencampher (Haller u. Müller) 117.
Benzylidendiphenylcyklopentenon (Japp u. Findlay) 1051.
Benzylidenmethyläthylthiohydantoïn (Andreasch) 804.
Benzylidenmethylallylthiohydantoïn (Andreasch) 804.
Benzylidenphenylbrenzweinsäure, Leitvermögen (Foote) 616.
Benzylidenphenylthiohydantoïn (An-805.
Benzylidentoluylendiamin (Meyer u. Grofs) dreasch) 712.
Benzylmalonitril (Hessler) 704.
Benzylparakonsäure (Thiele uud Meisenheimer) 54.
Benzylphenyläthylen (Francis) 665.
Benzylphenylallylmethylammoniumsalze (Pope u. Peachey) 1112.
Benzylphenylcrotonlakton (Thiele u. Mayr) 48.
Benzylphenylcrotonsäure (Thiele u. Meisenheimer) 52.
Benzylphenylpyridäzon (Thiele u. Rösner) 51.
Benzylpiperidinoxyd (Auerbach u. Wolffenstein) 775.
Benzylsenföl (Gadamer) 719.
Benzylsulfhydrylzimmtsäure (Andreasch) 805.
Benzylsulfonallylphtalaminsäure (Posner u. Fahrenhorst) 1001.
Berberin (Gordin u. Prescott) 122.
Beresowit (Samoilow) 678.
Bergamottöl, Analyse (Soldaini u. Berté) 850. — Entwickelung (Charabot) 112[illegible].
Bersteinsäure (Blaise) 417. — Best. (Ulsch) 538; in gegorenen Fll. (Laborde und Moreau) 794. — Elektrolytische Oxydation (Clarke u. Smith) 1099. — Verh. mit Schwefels. (Hoogewerff u. Van Dorp) 22.
Bernsteinsäureäthylester (Blaise) 417.
Bernsteinsäureäthylesterchlorid (Blaise) 417.
Bernsteinsäureäthylesterphenylhydrazid (Blaise) 418.
Bernsteinsäureanhydrid (Blaise) 417. — Kondensation mit Pyrogallol (v. Georgievics) 757.
Bernsteinsäureester, Einw. gesättigter Ketone (Stobbe) 26. — Ungesättigte Dicarbonss. (Stobbe) 611.
Bersteinsäuren, alkylsubstituierte (Bone u. Sprankling) 610.
Berthierit, neues Vork. (Hoffmann) 6[illegible]
Beryllium Ammonium, Doppelphosphat (Austin) 1032. — Darst. (Liebmann) 1078*. — Doppelphosphate mit Ammonium (Austin) 791.
Bessemerbirne (Daelen u. Paszsolka) 81[illegible]
Betaïne, neue Reihe (Michaelis u. Köhler) 127.
Biazole aus Carbazinss. (Busch) 375.
Biazoline aus p-Tolyldithiocarbazins. (Busch u. Linkenbrinck) 661.
Biazolonhydrosulfamine (Busch) 376.
Biazolreihe (Busch) 375. 657.
Bidesylphenylendiamin (Japp u. Meldrum) 251.
Bienenwachs, Analysen (Funaro) 404.
Bier, Nachweisbarkeit v. Malzsurrog. (Prior) 729; Neutralisationsmi[illegible] (Spaeth) 730; Saccharin (Rössing) [illegible]
Biisonitrosoanethol, Krystallform (Bo[illegible] 414.
Bildungswärme einiger stickstoffhaltig[illegible] anderer Verbb. (Berthelot u. André) [illegible]
Bilicyanin (Jolles) 59.
Bilirubin (Jolles) 58. — Best. im [illegible] (Jolles) 780. — Einw. v. Jodlsg. (Jolles) 780.
Bilirubinhaltige Fll., Nachw. (Arnold) [illegible]
Biliverdin (Jolles) 58. 781.

Bilixanthin (Jolles) 59. 781.
Bionuklein (Sacharoff) 723.
Bistrimethylendiimin (Howard u. Marckwald) 366; (Scholtz) 708.
Bistrimethylenditoluolsulfinid (Howard und Marckwald) 366.
Bistronsiumsaccharat (Krüger & Co.) 1075*.
Blausäure, Gewinnung aus cyanhaltigen Gasen (Bueb u. Dessauer Zucker-Raffinerie-Ges.) 1079*. — Gleichgew. mit Säuren, gebunden an alkalische Basen (Berthelot) 469.
Blei (Miers, Hartley u. Dick) 786. — gemischte Halogensalze (Thomas) 15. 87. — neue höhere Oxydationsstufe (Kassner) 643.
Bleiakkumulator, Theorie (Dolezalek) 83.
Bleiakkumulatoren (Elbs) 356.
Bleichflüssigkeit (Haas) 1073*.
Bleichlorid, freie Energie (Weber) 695.
Bleichlorobromide (Thomas) 175.
Bleichmittel (Frentz) 1077*.
Bleichromate (Göbel) 385.
Bleierze, schwefelhaltige Verarbeitung (Ferraris) 597*.
Bleiglanz (Miers, Hartley u. Dick) 786.
Bleisulfat, Löslichkeit in Ammoniumacetat (Long) 699.
Bleiweiſs, Darst. (Bailey, Hey und Cox) 896*.
Blitzlichtlampe (Henry) 893*; (Alter u. Young) 1076*.
Blitzlichtpulver (Aluminium- u. Magnesiumfab.) 502*; (Henry) 637*.
Blütenduft, Gewinnung (Mirau u. Schwarz) 1006*.
Blut, Anilinfarbenrk. (Schneider) 266. — Ammoniakgehalt (Salaskin) 392. — d. Diabetiker, Methylenblaufärbung (Müller) 266. — Ferrometerzahl (Jolles) 449. — Spektroskopie (Arnold) 344. — spez. Gew., Trockenrückstand u. Eisengehalt (Jellineck u. Schiffer) 721. — Nachw. (Strzyzowski) 140. 225. — verschiedener Tierarten (Bottazzi u. Cappelli) 529. 589. — Verk. einer die Wrkg. des Labs auf d. Milch verhindernden Substanz (Briot) 213.
Blutalbumin, Krystallisation (Gruzewska) 13.
Blutgerinnung (Stassano) 1029.
Blutkörperchen, rote, Einw. d. Toluylendiamins (Lapicque u. Vast) 101.
Blutscheiben, rote, Volumänderungen in Salzsgg. (Koeppe) 483.
Blutserum, Best. d. Eiweiſsstoffe (Patein) 50. — Dauerpräparat (Lorenz) 636*. — Blutfremdes, Verh. im tierischen Organismus (Friedenthal u. Lewandowsky) 485.
Blutstillendes Verbandmaterial (Teufel) 11*.
Bohnen, Filtrationskraft (Abla, Orlandi und Rondelli) 131.
Bohrlöcher, Besetzen (Pyrocide Tamping Co.) 892*.
Bor, Atomgewicht (Gautier) 1042. 1092. 1093. — reduzierende Eigenschaften (Duboin u. Gautier) 470.
Boracit, Umwandlung (Meyerhoffer) 784.
Borax, Ausscheidung (Rost) 1030.
Bordeauxbrühe (Hollrung) 628.
Borbromid (Gautier) 1092.
Borchlorid (Gautier) 1092.
Borkohlenstoff (Gautier) 1042.
Borneol (Wagner u. Brickner) 806.
Bornylamin, Derivv. (Forster) 1120.
Bornylaminreihe, spez. Drehung (Forster) 835.
Bornylchlorid (Wagner u. Brickner) 806.
Bornyljodid (Wagner u. Brickner) 806.
Bornyltrichloracetat (Wagner u. Brickner) 807.
Borsäure, Best. (Blyth) 403; (Jones) 791; in Turmalin (Sargent) 886. — in Milch (Clayton) 219. — Prüfungen (Lenher u. Wells) 144. — Verh. in Seifen (Carulla) 235.
Borscht, (Epstein) 1128.
Borsulfid (Gautier) 1142.
Bosa (Zega u. Majstorović) 319.
Braga, Zus. (Istrati u. Proca) 317.
Branntwein, Denaturierung (Kayser) 234.
Brasilien (Herzig) 780.
Brassidins. (Komppa) 1016.
Brauerpech, eisenlösende Eigenschaften (Brand) 544.
Braunkohlen, Schwelofen (Ziegler) 160*.
Braunkohlenteer, Chemie (Oehler) 238.
Brennstoff aus Torf (de Faucheux d'Humy) 853*.
Brenzkatechin (Gurewitsch) 757. — Derivv. (Moureu) 620.
Brenztraubensäure, Einw. v. Benzylidenanilin (Garzarolli-Thurnlackh) 751; auf Malons. (Garzarolli-Thurnlackh). 750. — Kondensation mit Benzaldehyd (Erlenmeyer jr.) 93.
Brenztraubensäureäthylester (Posner) 1056.
Benztraubensäureamidoguanidinnitrat (Wedekind u. Bronstein) 431.
Brenztraubensäurenitrophenylhydrazon (Hyde) 201.
Brom, Best. im Gemengen (Bougault) 348. — elektrolytische Trennung (Speckter) 630. — Gewinnung aus bromhaltigen Endlaugen (Kossuth) 552*. — in d. Fumarolenprodd. d. Vesuveruption v. 1895 (Matteucci) 491. — Löslichkeit in W. (Winkler) 581. — Trennung und Best. v. geringen Mengen neben viel Chlor (Baubigny) 141; (Meyer) 226. — Verh. im Tierkörper (Fessel) 885. — volum. Best. (Denigès) 406.
Bromäthyl, Kp. u. F. (Ladenburg und Krügel) 241.
Bromallozimmtsäure (Manthey) 768.

Bromanilinonaphtochinon (Liebermann u. Schlossberg) 387.
Bromanissäurethioanilid (Gattermann) 193.
Brombenzalacetophenon (Wislicenus) 939.
Brombenzalphenylkrotonlakton (Thiele u. Mayr) 47.
Brombenzol (Cohen u. Dakin) 648.
Brombenzolsulfonäthylamid (Ssolonina) 867.
Brombenzolsulfonbutylamid (Ssolonina) 867.
Brombenzolsulfonbutylnitramid (Ssolonina) 867.
Brombenzolsulfonisopropylamid (Ssolonina) 868.
Brombenzolsulfonisopropylnitramid (Ssolonina) 868.
Brombenzolsulfonpropylamid (Ssolonina) 867.
Brombenzolsulfonpropylnitramid (Ssolonina) 867.
Brombenzolsulfonpseudobutylamid (Ssolonina) 868.
Brombenzylmalonitrol (Hessler) 704.
Brombenzylphenzylcrotonlakton (Thiele u. Mayr) 48.
Brombuten (Charon) 89.
Brombuttersäureester (Bischoff) 360.
Bromcamphersulfopiperidid (Lapworth) 116.
Bromcamphorens., Konstitution (Lapworth) 1120.
Bromchlorbenzol (Cohen u. Dakin) 648.
Bromchlordihydrocymol (Klages u. Kraith) 944.
Bromchlorterpadiën (Klages und Kraith) 945.
Bromchlortetrahydrocymol (Klages und Kraith) 944.
Bromchlortoluol (Cohen u. Dakin) 648.
Bromcyklopenten (Meiser) 367.
Bromcymol (Klages u. Kraith) 945.
Bromcymolsulfosäureamid (Klages und Kraith) 945.
Bromdibenzoylmethan (Wislicenus) 940.
Bromdichlorbutan (Charon) 89.
Bromdiisonitrosoanetholanhydrid, Krystallform (Boeris) 416.
Bromdiisonitrosoanetholperoxyd, Krystallform (Boeris) 415.
Bromdimethyldihydroresorcin (Crossley) 621.
Bromdimethylhydroresorcin (Komppa) 29.
Bromdimethyltetrahydroresorcin (Crossley) 621.
Bromdinitroresorcindiäthyläther (Jackson u. Koch) 188.
Bromdinitroresorcindiäthyläther (Jackson u. Gazzolo) 371.
Bromdinitrotrianilidobenzol (Jackson u. Gazzolo) 371.
Bromfettsäureester (Bischoff) 361. — Natriumverbb. (Bischoff) 360. — Verh. zu Natriummethylat (Bischoff) 246. — Verh. zu Natriumäthylat (Bischoff) 247. — Verh. zu Natriumpropylat u. -isopropylat (Bischoff) 247.
Bromglutarsäure (Seemenoff) 28; (Wislicenus) 362.
Bromguajakol (Hoffmann-La Roche u. Co.) 1079*.
Bromhexahydrotoluylsäure (Sernow) 99.
Bromhexahydroxylylsäure (Noyes) 387.
Bromide d. Erdalkalien, Elektrolyse (Sargbel) 642.
Brominden (Lanser) 768.
Bromindonderivate (Liebermann u. Schlossberg) 387.
Bromisoamylessigsäureester (Lawrence) 254.
Bromisobuttersäureester (Bischoff) 360.
Bromisovaleriansäureester (Bischoff) 360.
Brommethyldimethylnaphtalin (Baeyer u. Villiger) 771.
Brommethyläthylphenylosotrianzol (Ponzio) 435.
Bromnaphtochinon (Liebermann u. Schlossberg) 387.
Bromnaphtylaminonaphtochinon (Liebermann u. Schlossberg) 388.
Bromoxynaphtochinon (Liebermann und Schlossberg) 387.
Bromphenacetin (Vaubel) 294.
Bromphenylacetylen (Nef) 937.
Bromphenylhydrazon (Neuberg) 768.
Bromphenylsenföl (Gattermann) 194.
Brompropionester (Bischoff) 360.
Bromsilbergelatine, Wrkg. intermittierender Belichtung (Englisch) 276.
Bromstyrol (Nef) 938.
Bromtriacetylanthragallol (Slama) 966.
Bromtribenzoylanthragallol (Slama) 966.
Bromtrichlorbenzole (Thomas) 287.
Bromtrimethylglutarsäure (Balbiano) 114.
Bromtrimethylglutarsäureanhydrid (Balbiano) 114.
Bromtruxon (Manthey) 768.
Bromtoluol (Cohen u. Dakin) 648.
Bromverbindungen, Farbe (Kastle) 8.
Bromxylol (Cohen u. Dakin) 638.
Brongniardit (Prior u. Spencer) 268.
Bronzen, Analyse (Fomin) 495.
Brunnenfilter (Terp) 798*.
Brunnenwasser, Befund v. Typhusbacillen (Kübler u. Neufeld) 135.
Büretten (Stöber) 162.
Bürettenablauf (Gawalowski) 139.
Bürettenhalter (Gawalowski) 139.
Bürettenschwimmer (Gawalowski) 139.
Burgunderbrühe (Hollrung) 628.
Bunsenbrenner, Reinigung (Landry) 856*.
Buntfärben gewebter Stoffe in regenbogenartiger Schattierung (Stückfärberei Zürich) 280*.
Butadiën, Darst. (Thiele) 899.
Butadiëndibromid, festes (Thiele) 899.
Butanol (Charon) 89.
Butanonsäureesternitrophenylhydrazon (Wedekind) 303.

Butter, Best. d. unlöslichen Fettss. (Mainsbrecq) 154. — flüchtige u. unlösliche Fettss. (Juckenack) 152. — Kryoskopie (Pouret) 540. — Rancidität (Browne) 1127. — Unters. (Indemans) 495; (Gadd) 848. — Verdaulichkeit (Lührig) 215. — wechselnde Zus. (Van Rijn) 62.
Butterfett, Chemie (Browne jr.) 444. 883.
Buttersäure, Bromester, Einw. v. CH_3ONa (Bischoff) 247. — K. (Billitzer) 821. — physik. Konstante (Schleij) 21.
Buttersäuregärung (Schattenfroh u. Grassberger) 1060.
Buttersurrogate, Unters. (Indemans) 495.
Butylalkohole, Natriumverbb. (Bischoff) 360.
Butylbenzaldehyd (Moritz u. Wolffenstein) 777.
Butylchlorphosphin (Guichard) 128.
Butyloxychlorphosphin (Guichard) 128.
Butylphenol (Gurewitsch) 757.
Butylphosphinige Säure (Guichard) 128.
Butylphosphinsäure (Guichard) 129.
Butylsulfochlorphosphin (Guichard) 128.
Butylsulfophosphinsäurephenylhydrazid (Guichard) 129.
Butyrylbenzol (Klages u. Lickroth) 95.

Cadinen, Nitrosoderivv (Schreiner u. Kremers) 943. 1119.
Cäsium, Darst. (Graefe u. Eckardt) 985. — Persulfate (Foster u. Smith) 931. — spez. Gew. (Menke) 12. — thermische Deformation d. krystallisierten Sulfats (Tutton) 783.
Cäsiummonofluordithionat (Weinland und Alfa) 172.
Caffeïn, Abbau im Organismus d. Hundes (Krüger) 1026. — empfindliches Reagens (Archetti) 453. — Schicksal im Organismus (Albanese) 705. — Umwandlung in Methylxanthin im Organismus (Albanese) 1109.
Cajeputöl, Fälschungen (Vordermann) 970.
Calcium, Best. in Aschen (Haywood) 348. — krystallis. (Moissan) 1093. — Trennung v. Strontium u. Barium (Morgan) 348; (Küster) 974. — Verbb. (Moissan) 1093.
Calciumarsenid (Lebeau) 641.
Calciumbromid, Elektrolyse (Sarghel) 642.
Calciumcarbid, Darst. (Hartenstein) 464*; (Moissan) 1093. — Fabrikation (Hanekop) 239. — industrielle Probe (Moissan) 1093. — Priorität (Böhm) 1093. — als Reduktionsmittel in d. Analyse (Tarugi) 537. — durch W. nicht zersetzbares (Lundström) 1006*. — Transportgefäfs (Böttger) 1006*.
Calciumcarbonat, Einfl. d. Lösungsgenossen auf d. Krystallisation (Vater) 785.
Calciumcitrat, Analyse (Soldaini u. Berté) 350. 540.
Calciumhydrür (Moissan) 1093.
Calciumnitrid (Moissan) 1093.
Calciumoxyd, Hydratation (Rohland) 174.
Calciumsalze, phyisol. Funktion (Loew) 671.
Calciumsuperoxyd, Verh. bei d. Verdauung (Nencki u. Zaleski) 396.
Calciumtriphosphat, präzipitiertes (Gawalowski) 516.
Camphen (Wagner u. Brickner) 806. — Einw. v. salpetriger Säure (Jagelki) 207.
Camphenbenzoylnitrosit (Jagelki) 208.
Camphendibromid (Godlewski) 807.
Camphenhydrochlorid (Wagner u. Brickner) 806.
Camphenilanaldehyd (Jagelki) 207.
Camphenilen (Jagelki) 208.
Camphenilnitrat (Jagelki) 207.
Camphenilnitrit (Jagelki) 207.
Camphenilol (Jagelki) 208.
Camphenilon (Jagelki) 207. — N-haltige Derivv. (Jagelki) 208.
Camphenilonpinakon (Jagelki) 208.
Camphenilylchlorid (Jagelki) 208.
Camphenmorpholine (Knorr u. Duden) 312.
Camphennitronitrosit (Jagelki) 207.
Camphennitrosit (Jagelki) 207.
Campher, Dampfdruck (Allen) 115. — Konst. (Blanc) 829. — Löslichkeit in Salzsäure (Zaharia) 308. — Methylenphenylhydrazon (Betti) 386. 808. — Neue Verbb. mit d. Aldehyden (Haller) 114. — Verbb. mit aromatischen Aldehyden (Haller u. Müller) 116.
Campherformaldoxim (Frankforter und Glasoe) 209.
Camphergruppe, synthetische Basen (Duden) 313.
Campheroxim (Forster) 1119. — Derivv. (Frankforter u. Mayo; Frankforter und Glasoe) 209. — Spaltung (Pope) 1123.
Campherparaformaldoxim (Frankforter u. Glasoe) 209.
Camphersäure (Noyes) 387. 771. 1053. — Konst. (Blanc) 871. 829. — Oxydationsprodd. (Balbiano) 114. — Perkin'sche Formel (Blanc) 874. — Synthese (Auden, Perkin jr. und Rose) 254. 834. — Veresterung (Wegscheider) 874.
Camphersulfonat (Pope) 255.
Camphocarbonsäureester (Wahl) 385.
Camphocean (Jagelki) 208.
Camphoceandihydroxysäure (Jagelki) 209.
Camphoceensäure (Jagelki) 208. — Oxydationsprodd. (Jagelki) 208.
Camphoceensäureamid (Jagelki) 208.
Camphoceensäurenitril (Jagelki) 208.
Camphoceonsäure (Jagelki) 209.
Camphononsäure (Lapworth u. Chapman) 253. 1053.
Camphopyrazolane (Wahl) 385.
Camphopyrsäure (Wallach und Neumann) 1052.

Camphoronsäure (Lapworth u. Chapman) 258.
Caperatsäure (Zopf) 56.
Caprinsäure, physik. Konstante (Schlij) 21.
Capronsäure, K. (Billitzer) 821. — Physik. Konstante (Schleij) 21.
Caprylsäure, physik. Konstante (Schleij) 21.
Carannaharz, Annalyse (Dietrich) 541.
Carbäthoxybenzylmalonitril (Hessler) 704.
Carbäthoxyldiazohydrat (Hantzsch, Schümann u. Engler) 302.
Carbaminsäureester, acidylierte (Beckurts) 285.
Carbaminsäurephenylester (Morel) 826.
Carbide, Darst. (Wehner u. Kandler) 552*. — Klassifikation (Mathews) 553.
Carbiderzeugung, Ausgangmaterial(Landin) 800*.
Carbimide, aromatische (Vittenet) 195.
Carbolsäure, Best. (Riegler) 322. — Darst. eines Präparates mit entwässertem Borax (Kades Oranienapotheke) 798*.
Carbonylaminophenylbenzimidazol (v. Niementowski) 106.
Carbonylaminophenyltolimidazol (v. Niementowski) 106.
Carbonylaminotolyltolimidazol (v. Niementowski) 107.
Carbostyrol, Absorptionsspektrum((Hartley u. Dobbie) 84.
Carboxylgruppen, Verh. (Klages u. Lickroth) 94.
Cardamomenöl (Parry) 442.
Carvacrolcamphorat (Schryver) 92.
Carvacrolglucosid (Ryan) 1124.
Carvenon (Kondakow u. Lutschinin) 1121. — Abbau (Klages u. Kraith) 945.
Carvomenthen (Kondakow u. Lutschinin) 1121.
Carvomenthol (Kondakow und Lutschinin) 1121.
Carvomenthon (Klages u. Kraith) 944.
Carvomenthol, Abbau (Klages u. Kraith) 944.
Carvon (Wallach, Stiehl u. Sieverts) 113. — Abbau (Klages u. Kraith) 944. — Best. in flüchtigen Ölen (Kremers) 206; im Kümmel- u. Krauseminzöl (Walther) 943.
Carvonreihe, Umlagerungen (Klages) 206. — Unterss. (Klages u. Kraith) 944.
Caryophyllen, Nitrosoderivv. (Schreiner u. Kremers) 943. 1119.
Caryophyllennitrolbenzylamin (Schreiner u. Kremers) 943.
Caseïn, erstes Prod. d. Verdauung durch Pepsinsalzs. (Salkowski) 262. — Molekulargröfse (Vaubel) 392. — Verbb. mit Arsen, Darst. (Chem. Fab. Pfersee) 926*. — Verdauung (Zunz) 561.
Caseon (Bloch) 533.
Celloxin (v. Faber u. Tollens) 901.
Cellulose (Skraup, Bumke u. Wolffenstein) 752. — Best. im Kote (Mann) 1139. — Einw. v. Natronlauge (Bumke u. Wolffenstein) 753. — Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd (Bumke u. Wolffenstein) 752. — Sortieren (Smith) 894*.
Celluloseenzyme (Newcombe) 129.
Cellulosegehalt v. Posidonia caulini (Chancel) 529.
Cement, Ofen zum Brennen (Runge) 984*. — Schachtofen zum Brennen (Koch) 1074*. — Zers. durch Bakterien (Barth) 232.
Cementbrennofen (Krottnaure) 814*.
Cementdachplatten (Thomann) 815*.
Cer, quantitative Trennung (Wyrouboff u. Verneuil) 145.
Cerealien, Schwefelgehalt (Saleski) 489.
Cerebrospinalflüssigkeit (Panzer) 722.
Ceresin, Best. d. Tropfpunktes (Finkener) 633. — Unters. für d. zollamtliche Abfertiguug (Holde) 275. 634.
Cerin (Istrati u. Ostrogevich) 282.
Cerit (Mutmann u. Stützel) 933.
Cermineral, unbekanntes vom Kaukasus (Tschernick) 676.
Ceroxyd, Konst. (Wyrouboff und Verneuil) 333.
Chalkon (v. Kostanecki u. Tambor) 289.
Chalkophyllit (Hartley) 787.
Cheiranthus Cheiri (Reeb) 917.
Cheirenin (Reeb) 917
Chinacetophenondiäthyläther(v. Kostanecki u. Oderfeld) 290.
Chinacetophenonmonoäthyläther (v. Kostanecki u. Oderfeld) 289.
Chinaldin, Aminolyse (Goldschmidt und Salcher) 6.
Chinazolinverbindungen (Hanschke) 388.
Chinhydron (Valeur) 907.
Chinochinolin, Chlorid (Marckwald) 953.
Chinoïde Verbb. (Thiele) 43. — Neue Rkk. (Moehlau u. Klopfer) 93.
Chinolin, Aminolyse (Goldschmidt u. Salcher) 6.
Chinolinbenzimidazol (v. Niementowski) 107.
Chinolinchlorchromat (Meyer u. Best) 1045.
Chinolinsäure, Ester (Kirpal) 878.
Chinon (Thiele) 43.
Chinonderivate d. Benzols, volumetrische Best. (Valeur) 906.
Chinone, Addition v Diazomethan (v. Pechmann u. Seel) 705. — Neue Rkk. (Moehlau u. Klopfer) 93.
Chinonimidfarbstoffe (Moehlau u. Klopfer) 651. — Erzeugung auf d. Faser (Farbwerke) 1076*.
Chinosol, Zus. (Rost) 396.
Chlor, Best. in Gemengen (Bougault) 348. — Best. von Spuren neben viel Brom (Baubigny) 141. — Elektrolytische Trennung (Specketer) 630. — Entwickelung (Sodeau) 243. — Hydrolyse (Jakowkin)

745. — Spektrum (Eder u. Valenta) 358. — Trennung u. Best. (Meyer) 226.
Chloracetylamylurethan (Frerichs) 285.
Chloracetylbromanthragallol (Slama) 966.
Chloracetylchloranthragallol (Slama) 966.
Chloracetylharnstoffe, Einw. v. aromatischen Aminen (Frerichs u. Beckurts) 420. — Einw. v. alkylsulfinsauren Salzen (Frerichs) 285. — Einw. v. Kaliumfulfhydrat u. Kaliumrhodanat (Frerichs) 286. 419. — Einw. v. Phenylhydrazin (Frerichs u. Beckurts) 421.
Chloracetylisobutylurethan (Frerichs) 285.
Chloracetylmethylharnstoff (Frerichs) 285.
Chloracetylphenylharnstoff (Frerichs) 420.
Chloracetylurethan, Einw. v. Phenylhydrazin (Frerichs u. Beckurts) 421.
Chloracetylurethane, Einw. v. alkylsulfinsauren Salzen (Frerichs) 285. — Einw. v. aromatischen Aminen (Frerichs u. Beckurts) 420. — Einw. v. Kaliumsulfhydrat u. Kaliumrhodanat (Frerichs) 286. 419.
Chloräthylisopropylketoxim (Ipatjew) 177.
Chloräthylsalicylsäure (Mazzara) 477.
Chloralcampheroxim (Frankforter u. Mayo) 209.
Chloralhydrat, Best. bei Leichenunterss. (Russwurm) 794. — Prüfung nach dem britischen Arzneibuche (Alcock u. Thomas; Sargeant) 848.
Chlorameisensäureisoamylester (Meissel) 757.
Chloranisidine (Reverdin u. Eckhard) 905.
Chloranisol (Reverdin u. Eckhard) 905.
Chloranissäure (Mazzara u. Roland) 479.
Chloranissäuremethylester (Mazzara u. Roland) 479.
Chloranissäurethioanilid (Gattermann) 193.
Chlorat, Bildg. (Förster) 1009. 1010; (Müller) 1009.
Chlorate, Zers. (Sodeau) 243.
Chlorbenzaldehyd, Abscheidung aus Gemischen (Ges. f. chem. Ind.) 408*.
Chlorbenzaldoxim (Werner u. Bloch) 380.
Chlorbenzenylamidoxim (Werner u. Bloch) 380.
Chlorbenzenylanilidoxim (Werner u. Bloch) 380.
Chlorbenzenyltoluidoxim (Werner u. Bloch) 380.
Chlorbenzhydroximsäurechlorid (Werner u. Bloch) 380.
Chlorbrombenzol (Mouneyrat und Pouret) 960.
Chlorbenzophenon (Graebe u. Keller) 205.
Chlorbenzophenonphenylimin (Graebe und Keller) 205.
Chlorbenzoylbenzhydroxamsäure (Werner u. Skiba) 203.
Chlorbenzyldibenzylketon (Goldschmiedt u. Knöpfer) 865.
Chlorbromacetanilid (Wheeler u. Valentine) 1049.
Chlorbromanilin (Wheeler und Valentine) 1049.
Chlorbrombenzol (Thomas) 287; (Wheeler u. Valentine). 1049.
Chlorbromdinitranilin (Wheeler u. Valentine) 1049
Chlorbromnitranilin (Wheeler u. Valentine) 1049.
Chlorbromnitroacetanilid (Wheeler u. Valentine) 1049.
Chlorbromnitrobenzol (Wheeler u. Valentine) 1049.
Chlorbuten (Charon) 89.
Chlorcampheroxim (Frankforter u. Glasoe) 209.
Chlorchromsäure (Meyer u. Best) 1045.
Chlorcymol (Klages u. Kraith) 944.
Chlorcymolsulfosäure (Klages und Kraith) 944.
Chlordiäthylacetoxim (Ipatjew) 177.
Chlordiäthylketonäthylmerkaptol (Posner u. Fahrenhorst) 1000.
Chlordiäthylketondiäthylsulfon (Posner u. Fahrenhorst) 1000.
Chlordibrombutan (Charon) 89.
Chlordihydrocymol (Klages u. Kraith) 944.
Chlordimethylphloroglucin (Schneider) 759.
Chlorhexahydrocymol (Klages und Kraith) 944.
Chlorhexanaphten, Einw. v. Zinkmethyl u. Zinkäthyl (Kursanoff) 1098.
Chlorindazol (Bamberger) 197.
Chlorjodbenzol (Thomas) 287.
Chlorkaliumruthenat (Antony u. Lucchesi) 643.
Chlorkohlensäureester der Phenole, Rkk. (Morel) 825.
Chlorkohlensäureguajacylester (Barral u. Morel) 527.
Chlorkohlensäurekresylester (Barral und Morel) 527.
Chlorkohlensäurephenylester (Barral und Morel) 288. 527.
Chlorlösungen, Farbe (Sarles) 1092.
Chlormethyl, Kp. und F. (Ladenburg und Krügel) 241.
Chlormethyläthylacetoxim (Ipatjew) 177.
Chlormethyläthylphenylosotriazol (Ponzio) 434. 435.
Chlormethyloxybenzoësäure (Mazzara) 478.
Chlormethyloxybenzoësäuremethylat (Mazzara) 478.
Chlormethyloxybenzoësäuremethylester (Mazzara) 478.
Chlornaphtalindisulfosäure, Darst. (Rudolph) 949*.
Chlornaphtalinmonosulfosäure, Darst. (Rudolph) 949*.
Chlornatrium, Veränderlichkeit der Krystallform (Orloff) 677.

Chlornitroanisol (Reverdin u. Eckhard) 905.
Chlornitromethyläthylphenylosotriazol (Ponzio) 435.
Chlornitronaphtalinsulfosäure, Gewinnung neben Chlornitronaphtalin (Aktienges. f. Anilinfabr.) 949*.
Chloroform, gasförmiges, Best. in einem Luftgemenge (Harcourt) 1140. — Rektifikation u. Konservierung (Masson) 88. — Übergang in d. Urin (Vitali) 61.
Chloroglobin (Tsvett) 1002.
Chloranhydride, anorganische, Polymerisation (Oddo u. Serra) 1090. 1091.
Chlorophyll (Marchlewski; Kohl; Bode) 529. — Erwiderung gegen Marchlewski (Bode) 1126. — Zers. durch Enzyme (Woods) 1126. — Chemie (Marchlewski) 444. — die gelben begleitenden Farbstoffe (Schunck) 343.
Chlorophyllan (Bode) 529.
Chlorophyllforschung, Fortschritte u. Rückschritte (Marchlewski) 587.
Chlorophyllkörper (Bode) 529.
Chloroxybenzoësäure(Mazzara) 478; (Mazzara u. Roland) 479.
Chloroxybenzoësäureäthylat (Mazzara) 478
Chloroxybenzoësäureäthylester (Mazzara u. Roland) 479.
Chloroxybenzoësäuremethylat (Mazzara) 478.
Chloroxybenzoësäuremethylester (Mazzara) 478; (Mazzara u. Roland) 479.
Chlorparaxanthin (Boehringer u. Söhne) 1079*.
Chlorpentabrombenzol (Mouneyrat u. Pouret) 960.
Chlorphenetolcarbonsäurethioanilid (Gattermann) 198.
Chlorphenylacetylen (Nef) 937.
Chlorphenylacetylstickstoffchlorid (Chattaway u. Orton) 191.
Chlorphenyläthylcarbonat (Morel) 825.
Chlorphenyläthylidenoxycyklotriazan (Voswinckel) 766.
Chlorphenylformylstickstoffchlorid (Chattaway u. Orton) 191.
Chlorphenylmethyloxycyklomethenyltriazan (Voswinckel) 766.
Chlorphosphine der aliphatischen Reihe (Guichard) 128.
Chlorphosphoroxydianilid (Oddo) 1091.
Chlorpropylamin (Howard u. Marckwald) 365.
Chlorphtalanil (Graebe u. Buenzod) 373.
Chlorphtalsaures Anilin (Graebe u. Buenzod) 373.
Chlororhodanatodiäthylendiaminkobaltirhodanid (Werner) 989.
Chlorsalicylsäure (Mazzara) 477.
Chlorsalicylsäureäthylester (Mazzara) 477.
Chlorstickstoff, Einw. v. Hydrazin (Tanatar) 9.
Chlorstickstoffdämpfe, Schädlichkeit (Hentschel) 332.
Chlorterpadiën (Klages u. Kraith) 944.
Chlortetrahydrocymol (Klages und Kraith) 944.
Chlortribenzoylanthragallol (Slama) 966.
Chlorwasserstoffmethyläther, Dissociation (Wegscheider) 742.
Cholesterin, krystallographische Unters. (Tietze) 395.
Cholin, physiologische Wirkg. (Mott und Halliburton) 61.
Cholsäure, thermochemische Best. (Berthelot) 556.
Chrom, verschiedene Zustände (Hittorf) 334.
Chromiacetat (Recoura) 416. 475. — isomere Zustände (Recoura) 523.
Chromiacetylacetonat (Urbain u. Debierne) 525.
Chlorid (Rohland) 175.
Chromodiessigsäure (Recoura) 523.
Chromomonoessigsäure (Recoura) 476. — grüne (Recoura) 524.
Chromoxalate, Umsetzungen (Rosenheim) 183.
Chromoxydul, Einw. v. NO (Chesneau) 360.
Chrompatentschwarz (Ulrich) 796.
Chromsäure, Einw. auf Wasserstoff (Reese) 603. — Regenerierung (Farbwerke) 813*.
Chromylchlorid (Meyer u. Best) 1045.
Chrosophanhydranthron (Hesse) 999.
Chrysarobin (Hesse) 998.
Chrysean (Hellsing) 91.
Chrysin, Synthese (Emilewicz, v. Kostanecki u. Tambor) 715.
Chrysinderivv., Synthese (v. Kostanecki u. Tambor) 714.
Chrysoberyll (Brugnatelli) 1064.
Chrysophansäure (Hesse) 998.
Chrysophyll (Schunck) 343.
Cichorie, Analyse (Wolff) 211. — Fälschung (Ruffin) 218.
Cinchomeronsäure, Ester (Kirpal) 873.
Cinchonin (v. Arlt) 773. — Umwandlung in Isocinchonin (Skraup) 778.
Cinchoningruppe, Isomerien (Skraup) 777.
Cinchotin (Skraup) 778. — Oxydation (v. Arlt) 773.
Cinchotinmethyljodid (v. Arlt) 773.
Cineol (Parry) 442.
Cinnameïn (Thoms) 315.
Cinnamenylbernsteinsäure (Thiele u. Meisenheimer) 54.
Cinnamenylcarbaminsäure (Thiele und Pickard) 910.
Cinnamylidenanhydroacetonbenzil (Japp u. Findlay) 307. 1051.
Cinnamylidendimethylkrotonlakton (Thiele) 53.
Cinnamylidendimethylkrotonlaktoncarbonsäure (Thiele) 53.
Cinnamylidenmalonsäure (Thiele u. Meisenheimer) 54.

Cinnamylidenmalonsäureester, Addition v. Blaus. (Thiele u. Meisenheimer) 54.
Cisdimethylbernsteinsäure (Bone u. Sprankling) 610.
Cisphenylbutantricarbonsäuren (Thorpe u. Udall) 833.
Citrakonanil (Garzarolli-Thurnlackh) 750.
Citrakonsäure (Garzarolli-Thurnlackh) 750.
Citramalsäure (Garzarolli-Thurnlackh) 750.
Citrazinsäure, Dipyridylderivv., Synthese (Sell u. Jackson) 120.
Citrin, färbende Bestandteile (Nabl) 783.
Citriodoral (Stiehl) 207.
Citronellal (Walther) 943.
Citronellöl (Schimmel & Co.) 879.
Citronenöl, Analyse (Soldaini u. Berté) 850. — terpenfreies (Idris) 441. — Wertbest. (Walther) 942.
Citronensäure (Sabbatani) 22. — Einw. auf metallisches Eisen (Ulsch) 538. — ein niederes Homologes (Durand) 184. — Einw. des Phenylhydrazins (Manuelli u. de Righi) 822. — Phenylhydrazinsalz (Manuelli u. de Righi) 822.
Citryldiphenylhydrazid (Manuelli und de Righi) 822.
Cocaïn, Chromsäureprobe (Schaefer) 887. — neue Prüfungsmethode (Schaefer) 404. — Prüfung (Merck) 146; (Zimmer und Cop) 632.
Cocainum hydrochloricum, Ammoniakprobe (Boehringer & Söhne) 321.
Cocosfettsäuren (Ulzer) 1142.
Codeïn (Leroy) 479. — Darst. (Merck) 408*.
Cognak, Beurteilung (Lenz) 539.
Collidin, Aminolyse (Goldschmidt u. Salcher) 6.
Coloradoit (Hillebrand) 842.
Columbin (Panormow) 480.
Columbinin (Panormow) 480.
Conchiolin, Spaltungsprodd. (Wetzel) 59.
Confluentin (Zopf) 56.
Conglutin, Molekulargröfse (Vaubel) 392.
Conicin, thermochemische Best. (Berthelot) 556.
Convicin (Ritthausen u. Preufs) 125.
Cornicularlakton (Thiele u. Rössner) 50.
Cornicularsäure (Thiele u. Rössner) 50.
Cornutin, Best. (Musset) 323.
Cortex Lokri (Van den Driefsen Mareeuw) 589.
Corydaldin (Dobbie u. Lauder) 121.
Corydalin (Dobbie u. Lauder) 121. 391.
Corydalinsäure (Dobbie u. Lauder) 122.
Cotoin, Darst. v. Kondensationsprodd. mit Formaldehyd (Vereinigte Chininfabrik.) 951*.
Cotoinderivate, Darst. (Vereinigte Chininfabriken) 1038.
Cottonöl (Zammit) 220. — Einw. v. Silbernitrat auf d. Fetts. (Charabot u. March) 285. — Nachw. im Olivenöl (Van Engelen) 147.
Crassulaceenapfelsäure (Mayer) 212.
Cresegol 531.
Crotonaldehyd (Claisen) 30; (Charon) 88.
Crotonalkohol (Charon) 89.
Crotonylacetat (Charon) 90.
Crotonyläthyläther (Charon) 90.
Crotonylalkohol (Charon) 89.
Crotonylbromid (Charon) 89.
Crotonylchlorid (Charon) 89.
Crotonylformiat (Charon) 90.
Crotonyljodid (Charon) 89.
Crotonylisosulfocyanat (Charon) 90.
Crotonyloxyd (Charon) 90.
Crotonylpropionat (Charon) 90.
Crotonylsulfid (Charon) 90.
Crotonylsulfonsäure (Charon) 89.
Crotonylthioharnstoff (Charon) 90.
Cuminalcampher (Haller u. Müller) 117.
Cuminilosazon (Biltz u. Wienands) 585.
Cumylidenanhydroacetonbenzil (Japp und Findlay) 307. 1051.
Cupolöfen (Gewerkschaft Deutscher Kaiser) 464*.
Cupri-Argentosalze (Sabatier) 471.
Cuprit, Vork. v. Jod (Autenrieth; Ochsenius) 567.
Cupritartrate (Masson u. Steele) 29. 363.
Curangin (Boorsma) 991. 1125.
Cyanacetessigester (Kohler) 363.
Cyanäthylacetessigester (Kohler) 363.
Cyanamide, substituierte (Wallach) 306. 1051.
Cyananilin (Stieglitz u. Mac Kee) 111.
Cyandiäthylamin (Wallach) 306.
Cyandibenzylamin (Wallach) 306.
Cyandimethylamin (Wallach) 306.
Cyandimethylbutantricarbonsäureester (Perkin jr. u. Thorpe) 833.
Cyandimethyldihydropyridon (Guareschi u. Grande) 440.
Cyandimethylpropionsäureester, Reduktion (Blaise) 88.
Cyandipropylamin (Wallach) 306.
Cyanessigäther, Oxymethylenderivate (de Bollemont) 91.
Cyanessigester, Einwirkg. v. Anisaldehyd (Guareschi) 119; v. Benzaldehyd (Guareschi) 118; v. Furfurol (Guareschi) 119; v. Methylamin (Guareschi) 119.
Cyanessigsäureäthylester, Einw v. Äthylendibromid u. Trimethylendibromid auf d. Natriumsalze (Carpenter u. Perkin jr.) 36. 824.
Cyanid, Darst. (Conroy) 233.
Cyanisoamylbernsteinsäureester (Lawrence) 254.
Cyankalium, Darst. (Riepe) 1080*.
Cyanmethylanilin (Wallach) 306.
Cyanmethylisoamylbernsteinsäureester (Lawrence) 254.
Cyanpiperidin (Wallach) 306.
Cyantetramethylen (Carpenter u. Perkin jr.) 825.

Cyantetramethylencarbonsäure (Carpenter u. Perkin jr.) 36. 824.
Cyantetramethylencarbonsäureester (Carpenter u. Perkin jr.) 36.
Cyantrimethyldihydropyridon (Guareschi u. Grande) 440.
Cyantrimethylencarbonsäure (Carpenter u. Perkin jr.) 36. 824.
Cyantrimethylencarbonsäureester (Carpenter u. Perkin jr.) 36. 824.
Cyanursäure (Manuelli u. Ricca-Rosellini) 823.
Cyklische Verbb. (Kurssanow) 477. — Verh. zu niederen Temperaturen (Markownikoft) 19.
Cykloheptatriëncarbonsäure (Willstätter) 124.
Cykloheptencarbonsäure (Willstätter) 124.
Cyklomethylentriazane (Voswinkel) 914.
Cyklomethylhexanonoxim, Umwandlung in isomere Verbb. (Wallach u. Böker) 946.
Cyklomethylpentanon, Überführung in eine Hexylens. (Wallach u. Rath) 947.
Cyklooktan (Piccinini) 808.
Cyklopenten, Derivv. (Meiser) 367.
Cyklopentanol (Meiser) 367.
Cyklopentanon (Meiser) 367.
Cyklopentenbuttersäurecarbonsäure (Meiser) 368.
Cyklopentenglykol (Meiser) 367.
Cyklopentenoxyd (Meiser) 367.
Cymodiphenylfurfuran (Japp u. Meldrum) 250.
Cymol (Kremers und Hendricks) 126. — Kp. u. F. (Ladenburg u. Krügel) 241.
Cymolacetophenon (Meissel) 756.

Dachpappe, Darst. (Mattar) 895*.
Dacit (Milch) 789.
Dacryodes Hexandra, Zus. des Oleoresins (More) 210. 392.
Dämpfe, gemischte, Zus. (Carveth) 169. — gesättigte, Dichtebest. (v. Hirsch) 956. — Verh. gegen Teslaschwingungen (Kauffmann) 465. — Wechselwrkg. mit Fll. (Theisen) 952*.
Daguerre'sche Platten mit keilförmiger Jodsilberschicht, Beobachtung v. Streifen beim Entwickeln (Wiener) 164.
Damascenin (Pommerehne) 669.
Dammar, Analyse (Dieterich) 541.
Damourit (Preis) 221.
Dampfdichte, Best. (Winkler) 508.
Dampfdichtebestimmung (Bleier u. Kohn) 737.
Dampfdruck v. Lsgg. flüchtiger Substanzen (Lehfeldt) 465.
Dampfspannungstabellen, Berichtigung (Dühring) 740. 742.
Danaït (Hoffmann) 74.
Datolith (Fromme) 220.
Dehydrothiotoluidin (Farbwerke) 950*.
Dekamethylendicarbons. (Komppa) 1016.
Delphinin (Mecke) 256.
Delvauxit (Preis) 221.
Denitrifikation (Wolff) 133; (Warington) 627.
Denitrifikationsbakterien (Jensen) 1061.
Derrid (Van Sillevoldt) 588.
Desinfektion durch Dämpfe (Frank) 564. — mit Formaldehyd (v. Brunn) 62. — mittels Formaldehyds (Chem. Fab. auf Aktien) 797*.
Desinfektionsapparat, Lingner'scher (Flick) 397; (La Faye) 463*.
Desinfektionkraft einiger Anytolpräparate (Schwab) 486.
Desinfektionsmittel (Fournier) 981*.
Desinfizierende Stoffe, Verdampfung (Messerli) 798*.
Desmotroposantonine, Rk. mit Eisenchlorid (Bertolo) 809.
Desoxybenzoïn, Kondensation mit Bernsteinsäureester (Russwurm) 116.
Destillation, fraktionierte (Oddo) 1082. — im Vakuum (Krafft) 169.
Destillationsapparat für Säuren (The Baker & Adamson Chemical Co.) 1029*.
Destillationsapparate (Fischer und Weber) 1007*.
Destillationsvorlagen nach Raabe (Kaehler u. Martini) 577.
Destillierkolben für die fraktionierte Dest. (Young) 161. 505.
Destillierkolonne (Pampe) 892*.
Desylacetomesiton (Smith) 1028.
Desylacetonaphton (Smith) 1027.
Desylenbenzylidenaceton (Japp u. Findlay) 1052.
Desylessigsäure (Thiele) 49.
Desylnaphton (Smith) 1027.
Desylphenol (Japp u. Meldrum) 250.
Desylthymol (Japp u. Meldrum) 250.
Deuterogelatose (Sacharoff) 723.
Dextrotetrahydronaphtylamin (Pope) 255
Diacetbernsteinsäureester, isomere (Knorr) 27; (Bülow u. Schlesinger) 1111.
Diacethydroxamsäure (Thiele u. Pickard) 911.
Diacetophloroglucin (Nencki) 756.
Diacetylbarbaloin (Léger) 443.
Diacetylamidophenol (Cohn) 960.
Diacetylbenzol (Klages u. Lickroth) 96.
Diacetylbromhydrazoxim (Ponzio) 433.
Diacetylchlorhydrazoxim (Ponzio) 432.
Diacetylchrysarobin (Hesse) 999.
Diacetylchrysophanhydranthron (Hesse) 999.
Diacetyldiisonitrosoanethol, Krystallform (Boeris) 416.
Diacetyldioxystilben (Bowman) 415; (Nef) 935.
Diacetylfilicinsäure (Boehm) 426.
Diacetylmorphin, Giftigkeit (Harnack) 451. — Wrkg. (Lewandowsky) 483.

Diacetylmorphol (Vongerichten) 122.
Diacetylmorpholchinon (Vongerichten) 122.
Diacetylnaphtylamin (Bamberger) 199.
Diäthoxybenzalbromcumaranon (v. Kostanecki u. Tambor) 715.
Diäthoxydiphenyltetrahydropyron (Petrenko-Kritschenko u. Rosenzweig) 209. — Oxim (Petrenko-Kritschenko u. Rosenzweig) 476.
Diäthoxyflavon (v. Kostanecki u. Oderfeld) 290.
Diäthoxymethoxychalkon (v. Kostanecki u. Oderfeld) 290.
Diäthylallen (Ipatjew) 18.
Diäthylallyläthyläther (Ipatjew) 19.
Diäthylallylmalonsäure (Ipatjew) 25.
Diäthylallylmalonsäurediäthylester (Ipatjew) 25.
Diäthylamid (Posner) 1057.
Diäthylamidobenzoyltetrachlorbenzoësäure (Haller u. Umbgrove) 372.
Diäthylamidodiphenylanthron (Tétry) 204.
Diäthylamidomaleïnsäureester (Ruhemann u. Cunnington) 1017.
Diäthylamidzimmtsäureester (Ruhemann u. Cunnington) 1017.
Diäthylaminophenylcyanazomethinnitrophenyl (Ehrlich u. Sachs) 709.
Diäthylaminophenylcyanazomethinphenyl (Ehrlich u. Sachs) 709.
Diäthylbenzylamin, Aminolyse (Goldschmidt u. Salcher) 6.
Diäthylcyanessigester (Hessler) 703.
Diäthyldibenzyl (Moritz u. Wolffenstein) 777.
Diäthylendiamindiamminkobaltchlorid (Werner) 989.
Diäthylendiaminkupfersalze (Werner, Spruck, Megerle u. Pastor) 605.
Diäthylendiaminnickelsalze (Werner, Spruck, Megerle u. Pastor) 605.
Diäthylendisulfidthetin (Strömholm) 1105.
Diäthylhydroxylamin (Dunstan und Goulding) 101. 618. 1024.
Diäthyllariciresinol (Bamberger u. Landsiedl) 779. 881.
Diäthylmethylen, Nitrosat (Ipatjew) 178.
Diäthylmonophenylphosphat (Morel) 93.
Diäthyloxybenzaldehyd (Jannasch u. Rathjen) 755.
Diäthylparabansäure (Andreasch) 805.
Diäthylphenol (Jannasch u. Rathjen) 755.
Diäthylphenosafranin (Farbwerke) 1027*.
Diäthylphenotolusafranin (Farbwerke) 1037*.
Diäthylsulfonglutarsäureester (Posner) 1057.
Diäthylsulfonpropionsäureäthylester (Posner) 1056.
Diäthylsulfonpropylbenzamid (Posner und Fahrenhorst) 1000.
Diäthylsulfonpropylharnstoff (Posner und Fahrenhorst) 999.
Diäthylsulfonpropylthioharnstoff (Posner u. Fahrenhorst) 999.
Diäthylsulfonvaleriansäure (Posner) 1057.
Diäthylharnstoff (Wallach) 306.
Diäthylthiohydantoïn (Andreasch) 804.
Diäthylthioparabansäure (Andreasch) 805.
Diäthyltolusafranin (Farbwerke) 1037*.
Diäthyltribromphenol (Jannasch u. Rathjen) 755.
Diäthyltrimethylen (Ipatjew) 18.
Diäthyltrinitrophenol (Jannasch u. Rathjen) 755.
Dialkylchlorphosphine (Guichard) 129.
Diamanten in Südafrika, Muttergestein (Bonney) 591.
Diamidoanthrachinone, Halogenderivate (Farbenfabriken) 1038*.
Diamidodioxyanthrachinondisulfosäuren, Darst. (Farbenfabriken) 549*.
Diamidodiphenylmethandicarbonsäure (Limpricht) 964.
Diamidofluoran (Meyer u. Friedland) 382.
Diamidooxalester (Anschütz u. Stiepel) 108.
Diamidophenazin (Zincke u. Schwarz) 304.
Diamine (Berthelot) 1102. — tetraalkylierte aromatische (Pinnow) 101.
Diaminoakridinphenylcarbonsäure (Meyer u. Gross) 713.
Diaminodimethyldiphenylcarbamid (Vittenet) 429.
Diaminoflavindulin (Kehrmann u. Kikine) 914.
Diaminonaphtol (Graebe) 1122.
Diaminophenazoxoniumbromid (Kehrmann) 912.
Diaminophenazthioniumchlorid (Kehrmann) 912.
Diaminophenthiazin (Kehrmann) 912.
Diaminophenylbenzoxazol (Kym) 103.
Diaminophenylphenazoniumchlorid (Kehrmann) 911.
Diaminophenylsulfide (Busch) 376.
Diaminovaleriansäure, Darst. (Le Bel) 902.
Diammoniakkadmiumchlorid (Lang und Rigaut) 521.
Diamylresorcin (Gurewitsch) 757.
Diamylsulfonacetonphtalaminsäure (Posner u. Fahrenhorst) 1000.
Diamylsulfonpropylharnstoff (Posner und Fahrenhorst) 1000.
Diamylsulfonpropylthioharnstoff (Posner u. Fahrenhorst) 1001.
Dianhydrobasen, Bildungsmechanismus (v. Niementowski) 107.
Dianilidooxalsäuremethylester (Anschütz u. Stiepel) 108.
Dianisidinsenföl (Gattermann) 194.
Dianisyldichloräthylen (Fritsch u. Feldmann) 97.
Dianisylessigsäure (Fritsch u. Feldmann) 97.
Dianisylmonophenetylguanidin (Chem. Fab. v. Heyden) 951*.
Dianisyltrichloräthan (Fritsch u. Feldmann) 97.
Diapocinchonin (Skraup) 778.

Diastasen, Ausscheidung (Dienert) 346.
Diatomeenwachs (Kraemer u. Spilker) 1138.
Diazobenzolchlorid, Einw. auf alkal. Nitrophenollsgg. (Borsche) 1114.
Diazoamidoverbindungen, gemischte (Wallach u. Tewes) 1050.
Diazobenzolimid (Wallach u. Tewes) 1050.
Diazobenzolpiperididsulfonsäure (Wallach u. Tewes) 1050.
Diazokörper, Berichtigungen (Hantzsch) 303.
Diazokohlensaures Kalium (Hantzsch, Schümann u. Engler) 303.
Diazomethan, Addition an Chinone (v. Pechmann u. Seel) 705.
Diazoniumsalze (Bamberger) 430.
Diazoreaktion v. Ehrlich (Lamanna) 793.
Diazoreaktionen des Harns (Clemens) 1028.
Diazosulfanilsäure (Hantzsch, Schümann u. Engler) 303.
Diazotierungsprozefs (Hantzsch u. Schümann) 301.
Diazourethanmethyläther (Hantzsch, Schümann u. Engler) 302.
Diazoverbindungen, Einw. auf Oxime (Bamberger) 101. — neue Klasse (Bamberger) 196.
Dibenzalaceton (Petrenko-Kritschenko u. Rosenzweig) 210.
Dibenzalidonsäure (Van Ekenstein u. de Bruyn) 863.
Dibenzalpropionsäure (Thiele) 44. — Dibromid (Thiele u. Mayr) 47. — Reduktion (Thiele u. Meisenheimer) 52.
Dibenzalpropionsäuredibromid (Thiele u. Mayr) 48.
Dibenzalxylonsäure (Van Ekenstein u. de Bruyn) 863.
Dibenzhydroxamsaures Kalium (Thiele u. Pickard) 910.
Dibenzhydroximsäure (Werner u. Skiba) 202.
Dibenzhydroxamsäure (Werner u. Skiba) 202.
Dibenzolsulfonanilid (Ssolonina) 868.
Dibenzolsulfonbenzylamid (Ssolonina) 868.
Dibenzolsulfonbutylamid (Ssolonina) 867.
Dibenzolsulfonheptylamid (Ssolonina) 868.
Dibenzolsulfonmetaxylid (Ssolonina) 868.
Dibenzolsulfonmethylamid (Ssolonina) 867.
Dibenzolsulfonproylamid (Ssolonina) 867.
Dibenzolsulfonyläthylphenylhydrazin (Bamberger) 199.
Dibenzolsulfonylmethylphenylhydrazin (Bamberger) 199.
Dibenzoylarginin (Gulewitsch) 121.
Dibenzoylbarbaloïn (Léger) 443.
Dibenzoylbernsteinsäureester, isomere (Knorr) 27.
Dibenzoyldioxystilben (Nef) 934. — Krystallform (Bowman) 415.
Dibenzoyldiphenylimidotriazolin (Cuneo) 482.
Dibenzoylmethan, isomere Formen (Wislicenus, Löwenheim, Schmidt u. Wells 938; (Pond, Maxwell u. Norman) 1118.
Dibenzoyltrimethylenäthylendiamin (Bleier) 195.
Dibenzoyltrimethylenmerkaptan (Autenrieth u. Wolff) 34.
Dibenzyläthylendiamin (Bleyer) 195.
Dibenzyläthylendibenzolsulfamid (Bleier) 195.
Dibenzylcyanessigester (Hessler) 704.
Dibenzylharnstoff (Thiele u. Pickard) 911.
Dibenzylidenphenylendiamin (Meyer u. Grofs) 714.
Dibenzylketon, Derivv. (Francis) 664. — Einw. v. Licht u. O (Fortey) 665. — Kondensation mit Benzaldehyd (Goldschmiedt u. Knöpfer) 865.
Dibenzylmalonitril (Hessler) 704.
Dibenzylthioharnstoff (Wallach) 306.
Dibromäthylen (Nef) 938.
Dibromanilin (Wheeler u. Valentine) 1049.
Dibrombenzolsulfonäthylamid (Ssolonina) 867.
Dibrombenzolsulfonbutylamid (Ssolonina) 867.
Dibrombenzolsulfonpropylamid (Ssolonina) 867.
Dibrombutanol (Charon) 89.
Dibrombutantetracarbonsäureester (Lean) 1109.
Dibrombutyläthyläther (Charon) 90.
Dibrombutylalkohol (Charon) 89.
Dibromcampher, Einw. hydrolytischer Agenzien (Lapworth) 1120; v. Silberverbb. (Lapworth) 253.
Dibromcamphersulfonsäure, Derivv. (Lapworth) 116.
Dibromcamphersulfopiperidid (Lapworth) 116.
Dibromdiazobenzolperbromid (Wallach u. Tewes) 1050.
Dibromdinaphtol (Fosse) 438.
Dibromdioxybutan (Thiele) 900.
Dibromdiphenylfuran (Thiele und Rössner) 51.
Dibromdipropylendiaminplatinchlorid (Werner, Spruck, Megerle und Pastor) 606.
Dibromfilicinsäure (Boehm) 426.
Dibrom-gem-diäthyltrimethylen (Ipatjew) 19.
Dibrom-gem-dimethyltrimethylen (Ipatjew) 18.
Dibrom-gem-methyläthyltrimethylen (Ipatjew u. Kurdjumow) 19.
Dibromhydrochinondicarbonsäureester (Guinchard) 248.
Dibromindazol (Bamberger) 198.
Dibromindon, Darst. aus α-Dibromzimmts. (Lanser) 768.
Dibromisolauronolsäure (Blanc) 830.

Dibromisolauronolsäureäthylester (Blanc) 830.
Dibromkresotinsäure (Errera) 1019.
Dibrommethylphenylosotriazol (Ponzio) 434.
Dibromnaphtochinon (Liebermann und Schloſsberg) 387.
Dibromnaphtol (Liebermann u. Schloſsberg) 387.
Dibrompropylendiamindiamminplatinchlorid (Werner, Spruck, Megerle u. Pastor) 606.
Dibromphenylharnstoff (Manuelli u. Ricca-Rosellini) 828.
Dibromresorcin (Meyer u. Conzetti) 382.
Dibromtetramethylendisulfon (Autenrieth u. Wolff) 34.
Dibromzimmtsäureester (Ruhemann u. Cunnington) 1018.
Dibutylbenzochinon (Gurewitsch) 757.
Dibutylbrenzkatechin (Gurewitsch) 757.
Dibutyldibenzyl (Moritz u. Wolffenstein) 777.
Dibutylpyrogallol (Rózycki) 757.
Dibutylresorcin (Gurewitsch) 757.
Dibutylresorcinmonobutyläther (Gurewitsch) 757.
Dicamphanpiperazin (Duden u. Pritzkow) 314.
Dicamphenpyrazin (Duden u. Pritzkow) 318.
Dicamphenpyrazinjodmethylat (Duden u. Pritzkow) 314.
Dicarbonsäuren, gesättigte Konst. (Komppa) 1016.
Dicarbonylkupferchlorür (Jones) 1046.
Dicarboxymethylocitronensäure (Anschütz u. Clarke) 29.
Dicarboxymethylocitronensäurepentamethylester (Anschütz u. Clarke) 29.
Dichinolinpalladiumdiammoniumchlorid (Hardin) 1096.
Dichloracetanilid (Pawlewski) 111; (Chattaway u. Orton) 191.
Dichloranisol (Reverdin u. Eckhard) 906.
Dichloranissäure (Bertozzi) 649.
Dichlorbenzenylazoxim (Werner u. Bloch) 381.
Dichlorbenzilantidioxim (Werner u. Bloch) 381.
Dichlorbenzildioximhyperoxyd (Werner u. Bloch) 381.
Dichlorbenzilsyndioxim (Werner u. Bloch) 381.
Dichlorbenzol (Haeussermann u. Bauer) 294.
Dichlorbenzoylstickstoffchlorid (Chattaway u. Orton) 191.
Dichlorbutanonitril (Lespieau) 476.
Dichlorbutansäure (Lespieau) 476.
Dichlorbutansäureäthylester (Lespieau) 476.
Dichlorcaffeïn (Boehringer u. Sne.) 1079*.
Dichlordihydroterephtalsaures Anilin (Graebe u. Buenzod) 373.
Dichlordihydroxydipyridylenoxyd (Sell u. Jackson) 120.
Dichlordipropylendiaminplatinchlorid (Werner, Spruck, Megerle u. Pastor) 606.
Dichloressigsäure (Pawlewski) 111.
Dichlorhydrin, Verh. gg. Harze (Valenta) 277.
Dichlorkresol, Benzoylderiv. (Bertozzi) 649.
— Konst. (Bertozzi) 648; (Martini) 649.
Dichlorkresolmethyläther (Bertozzi) 649.
Dichlormethylchloräthylketon (Schneider) 759.
Dichlormethylphenylosotriazol (Ponzio) 434.
Dichlormethylphlroroglucin (Schneider) 759.
Dichlormethyltoluidin (Hentschel) 430.
Dichlormonobrombutan (Charon) 89.
Dichlorodiäthylendiaminkobaltirhodanid (Werner) 989.
Dichloroxalsäuremethylester, Einw. von NH_3 u. Ammoniakbasen (Anschütz und Stiepel) 108.
Dichloroxybenzoësäure (Bertozzi) 649. — (Mazzara u. Roland) 479.
Dichloroxybenzoësäureäthylester (Mazzara u. Roland) 479.
Dichloroxybenzoësäuremethylester (Mazzara u. Roland) 479.
Dichlorphenylacetylstickstoffchlorid (Chattaway u. Orton) 191.
Dichlorphenylformylstickstoffchlrrid (Chattaway u. Orton) 191.
Dichlorphenylfurazan (Werner u. Bloch) 381.
Dichlorphenylharnstoff (Manuelli u. Ricca-Rosellini) 828.
Dichlorphtalanil (Graebe u. Buenzod) 373.
Dichlorphtalsaures Anilin (Graebe und Benzod) 373.
Dichlorpropylendiaminplatin (Werner, Spruck, Megerle u. Pastor) 606.
Dichlorpyridin (Sell u. Dootson) 1055.
Dichlortetrabrombenzol (Mouneyrat und Pouret) 960.
Dichlorthiocarbanilid (Busch) 1051.
Dichlortolylglycin (Hentschel) 430.
Dichte, wahre, chemischer Verbb., Beziehung zu deren Zus. u. Bau (Kannonikow) 858.
Dicinchonin (Skraup) 778.
Dicrotonyl (Charon) 90.
Dicrotonyldijodid (Charon) 89.
Dicyandioxypyridine (Guareschi) 118.
Dicyanhomocaronimid (Guareschi und Grande) 439.
Dicyanpimelinsäureester (Carpenter und Perkin jr.) 825.
Dicyanvaleriansäureester (Carpenter und Perkin jr.) 824.
Didiäthoxydiphenyltetrahydropyrondincarbonsäure (Petrenkow-Kritschenko) 187.
Didiäthyldiphenyltetrahydropyron (Petrenko-Kritschenko) 187.
Didiäthylsulfonpropylthioharnstoff (Posner u. Fahrenhorst) 1000.

Didiamylsulfonpropylthioharnstoff (Posner u. Fahrenhorst) 1001.
Didimethoxydiphenyltetrahydropyron (Petrenko-Kritschenko) 186.
Didimethoxydiphenyltetrahydropyrondicarbonsäure (Petrenko-Kritschenko) 186.
Didinitrodiphenylamin, Acetylverb. (Grehm u. Werdenberg) 961.
Diditetraoxybenzophenon (Meyer u. Conzetti) 381.
Dienolbenzalbisacetylaceton (Schiff) 965.
Diffusin (Zopf) 56.
Diffusiontheorie (Bose) 743.
Difluorbromäthylen (Swarts) 281.
Difluortribromäthan (Swarts) 281.
Digallacyl (v. Georgievics) 758.
Digallacylosazon (v. Georgievics) 758.
Digitaleïn (Kiliani u. Windaus) 668.
Digitalinum verum (Kiliani) 668.
Digitogenin (Kiliani u. Windaus) 669.
Digitogensäure (Kiliani u. Windaus) 669.
Digitosäure (Kiliani u. Windaus) 669.
Digitoxigenin (Kiliani) 668.
Digitoxin (Benyschek) 626; (Kiliani) 667.
Digitoxinsäure (Kiliani) 668.
Digitoxose (Kiliani) 667.
Diglutarsäure (Sell u. Jackson) 120.
Diheptylharnstoff (Manuelli u. Ricca-Rosellini) 823; (Manuelli u. Comanducci) 824.
Dihydranthracencarbonsäure (Limpricht) 963.
Dihydrazinodiphenyl (Neuberg) 285.
Dihydroacenaphtendiazin (Ampola und Recchi) 339.
Dihydroanethol (Klages) 94.
Dihydrobenzoësäure (Thoms) 316.
Dihydrocarveol (Kondakow u. Lutschinin) 1121.
Dihydrocarveolacetat (Klages u. Kraith) 945.
Dihydrocarvon (Klages) 206. — Abbau (Klages u. Kraith) 945.
Dihydrochinolin, elektrolytische Darst. (Merck) 982*.
Dihydrocollidin (Wallach u. Gilbert) 948.
Dihydrocollidindicarbonsäureester (Guareschi u. Grande) 440.
Dihydrodibromacenaphtendiazin (Ampola u. Recchi) 339.
Dihydrodicamphenpyrazin (Duden u. Pritzkow) 314.
Dihydrodiphenyldiketopyrrol (Garzarolli-Thurnlackh) 751.
Dihydroeucarveol (Klages u. Kraith) 945.
Dihydroeucarveolacetat (Klages u. Kraith) 945.
Dihydroeucarveolchlorid (Klages u. Kraith) 945.
Dihydroeucarvon (Klages u. Kraith) 945.
Dihydroisolaurononoximsäure (Blanc) 873.
Dihydroisolauronsäure, Semicarbazon (Blanc) 873.
Dihydrolutidincarbonsäureäthylester (Guareschi u. Grande) 440.
Dihydromethylalkylphtalazin (Paul) 375.
Dihydronaphtoläther (Knorr) 311.
Dihydrophenylnaphtalin (Thiele u. Meisenheimer) 53.
Dihydrotolualloxazin (Kühling) 200.
Dihydrotruxon (Manthey) 768.
Dihydroxyanhydroecgonin (Willstätter) 124. — Methylbetaïn (Willstätter) 124.
Dihydroxyanhydroecgoninjodmethylat (Willstätter) 124.
Dihydroxybutantatracerbons. (Lean) 110.
Dihydroxycamphoceansäure (Jagelki) 206.
Dihydroxydipyridyldichinon (Sell u. Jackson) 120.
Diisoamyl (Markownikoff) 180.
Diisoamylacetamid (Fournier) 22.
Diisoamylessigsäure (Fournier) 22.
Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze (Werner) 988.
Diisoamylmalonsäureäthylester (Fournier) 22.
Diisoamylthioharnstoff (Wallach) 306.
Diisomalonsäure (Fournier) 22.
Diisonitrosoanethol, Krystallform (Boeris) 416.
Diisonitrosoanetholanhydrid Krystallform (Boeris) 416.
Diisonitrosoanetholperoxyd, Krystallform (Boeris) 415.
Diisonitrosobromanethol, Krystallform (Boeris) 416.
Diisopropylbernsteinsäure, symmetrische (Bone u. Sprankling) 183.
Diisopropylhydroxylamin (Dunstan und Goulding) 618.
Dijodchinondicarbonsäureester (Guinchard) 248.
Dijodhydrochinondicarbonsäureester (Guinchard) 248.
Dijodokten (Charon) 89.
Diketobenzodisdihydropyrazol (von Pechmann u. Seel) 705.
Diketonaphtodihydropyrazol (v. Pechmann u. Seel) 705.
Diketonaphtofurazan (Zincke u. Ossenbeck) 309.
Diketonsäuren, Darst. (Kehrer u. Igler) 23.
Dimalodiaspartsäure (Schiff u. Sevieri) 301.
Dimalohexaspartsäure (Schiff u. Sevieri) 301.
Dimalonylmaleïnsäureester (Ruhemann u. Cunnington) 1018.
Dimethakrylsäureester (Bischoff) 247.
Dimethoxybenzalbromcumaranon (v. Kostanecki u. Tambor) 714.
Dimethoxydiphenyltetrahydropyronoxim (Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig) 210. 476.
Dimethoxypiperonalbromcumaranon (von Kostanecki u. Tambor) 715.
Dimethylacetophenon (Meissel) 756.
Dimethyläthoxybenzimidazol (Cohn) 710.

Dimethyläthyläthylen, Nitrosat (Ipatjew) 178.
Dimethyläthylessigsäure, K. (Billitzer) 821.
Dimethylamidoanthrachinon (Limpricht) 428.
Dimethylamidoanthranol (Limpricht) 428.
Dimethylamidobenzaldehyd (Geigy u. Co.) 427*.
Dimethylamidobenzolazobenzoësäure (Löb) 908*.
Dimethylamidobenzophenon (Limpricht) 428.
Dimethylamidobenzoyltetrachlorbenzoësäure (Haller u. Umbgrove) 372.
Dimethylamidobenzoyltetrachlorbenzoësäuremethylester (Haller u. Umbgrove) 372.
Dimethylamidobenzyltetrachlorbenzoësäure (Haller u. Umbgrove) 372.
Dimethylamidodiphenylanthron (Tétry) 204.
Dimethylamidooxybenzophenon (Limpricht) 428.
Dimethylamidophenol (Bamberger und Tschirner) 294.
Dimethylaminoäthanol (Knorr) 311.
Dimethylaminobenzoësäure (Pinnow) 101.
Dimethylaminoborneol (Duden u. Pritzkow) 117.
Dimethylaminobutan (Solonina) 474.
Dimethylaminocampher (Duden u. Pritzkow) 117.
Dimethylaminophenol (Bamberger und Tschirner) 292.
Dimethylaminophenolsulfosäure (Bamberger u. Tschirner) 292.
Dimethylaminophenylcyanazomethinphenyl (Ehrlich u. Sachs) 709.
Dimethylanilidophenylmethan (Limpricht) 428.
Dimethylanilin (Bamberger u. Tschirner) 292. — Einw. von p-Nitrobenzylchlorid (Wedekind u. Gonswa) 428.
Dimethylanilinhydrophtaloylsäure (Limpricht) 428.
Dimethylanilinoxyd (Bamberger u. Tschirner) 291.
Dimethylanilinoxydsesquijodid (Bamberger u. Tschirner) 293.
Dimethylanilinphtaloylsäure (Limpricht) 427.
Dimethylanilinphtaloylsäuremethylester (Limpricht) 428.
Dimethylanilinsulfosäure (Bamberger und Tschirner) 292.
Dimethylanemonölsäure (Meyer) 780.
Dimethylasparagin (Schiff) 1103.
Dimethylbenzimidazol (Pinnow) 190.; (Pinnow u. Sämann) 656.
Dimethylbenzimidazolchlormethylat (Pinnow u. Sämann) 657.
Dimethylbenzimidazolon (Pinnow und Sämann) 657.
Dimethylbenzimidazoloncarbonsäure (Pinnow) u. Sämann) 656.
Dimethylbenzoësäure (Meissel) 756.
Dimethylbenzophenon (Meissel) 756.
Dimethylbenzylamin, Aminolyse (Goldschmidt u. Salcher) 6.
Dimethylbernsteinsäure (Blaise) 524; (Bone u. Sprankling) 610.
Dimethylbernsteinsäureester (Blaise) 524.
Dimethylbromnitrophenylosotriazol (Ponzio) 433.
Dimethylbromphenylosotriazol (Ponzio) 433.
Dimethylbutantricarbonsäure (Perkin jr. u. Thorpe) 833.
Dimethylchlorphenylosotriazol (Ponzio) 432.
Dimethylchlorxanthin (Boehringer u. Sne.) 1079*.
Dimethylcyanbernsteinsäureester (Bone u. Sprankling) 610.
Dimethylcyancarboxäthylcplopentanon, Synthese (Noyes) 771.
Dimethylcyklohexanon (Léser) 184.
Dimethyldianthracen (Orndorff u. Megraw) 623.
Dimethyldibenzyl (Moritz u. Wolffenstein) 777.
Dimethyldicarboxymethylocitronensäuremethylester (Anschütz u. Clarke) 30.
Dimethyldicyanglutarimid (Guareschi und Grande) 439.
Dimethyldicyantrimethylendicarbonimid (Guareschi u. Grande) 439.
Dimethyldihydroresorcin, Derivv. (Crossley) 620. 621.
Dimethyldihydroresorcylsäureäthylester (Crossley) 620.
Dimethyldihydroresorcylsäureester (Crossley) 620.
Dimethyldiketopentamethylendicarbonsäurediäthylester (Dickmann) 284.
Dimethyldipyrimidyldisulfid (Gabriel und Colman) 1105.
Dimethylenasparagin (Schiff) 1103.
Dimethylendulcit, Spaltung (Clowes) 1035.
Dimethylengalaktonsäure, Spaltung (Clowes) 1035.
Dimethylengluconsäure, Spaltung (Clowes) 1035.
Dimethylenimin (Howart und Marckwald) 366.
Dimethylenrhamnit, Spaltung (Clowes) 1035.
Dimethylenxylonsäure, Spaltung (Clowes) 1035.
Dimethylfurfurancarbonsäure (Feist und Molz) 185.
Dimethylglutakonsäure (Henrich) 701.
Dimethylglutarsäure (Komppa) 29; (Vorländer u. Kohlmann) 288; (Crossley) 621. Derivv. (Blaise) 337. — Synthese (Blaise) 88. — Umwandlung in Dimethylpyrrolidon (Blaise) 338.
Dimethylglutarsäureäthylester (Blaise) 524.
Dimethylgranatensäure (Piccinini) 808.
Dimethylharnsäure (Fischer u. Ach) 423.

Dimethylhexanonsäure, Synthese (Blaise) 524.
Dimethylexanonsäuresemicarbazon (Blaise) 524.
Dimethylhydroresorcin (Vorländer und Kohlmann) 288. — Leitfähigkeit (von Schilling u. Vorländer) 601.
Dimethylhydroresorcylsäuremethylester, Leitfähigkeit (v. Schilling u. Vorländer) 601.
Dimethylindazoltriazolen (Bamberger) 198.
Dimethylindazolylazonaphtol (Bamberger) 198.
Dimethylindazolylazonaphtolanhydrid (Bamberger) 199.
Dimethylindol (Plancher u. Bettinelli) 436.
Dimethylindoleninformonitril (Plancher u. Bettinelli) 436.
Dimethylindoleninformoxim (Plancher und Bettinelli) 436.
Dimethyljodphenylosotriazol (Ponzio) 433.
Dimethyllävulinsäure (Blaise) 524.
Dimethyllävulinsäureäthylester (Blaise) 524.
Dimethyllävulinsäuresemicarbazon (Blaise) 524.
Dimethyllariciresinol (Bamberger u. Landsiedl) 779.
Dimethylmalonsäure (Boehm) 426; (Henrich) 702.
Dimethylmethylpentanolidsäure (Balbiano) 114.
Dimethylnaphtalanmorpholiniumhydroxyd (Knorr) 811.
Dimethylnaphtalin (Baeyer und Villiger) 771.
Dimethylnaphtalinmethylsäure (Baeyer u. Villiger) 770.
Dimethylnaphtochinon (Baeyer u. Villiger) 771.
Dimethylnaphtoësäure (Baeyer u. Villiger) 770.
Dimethylphenotolusafranin (Farbwerke) 1037*.
Dimethylnitrophenylosotriazol (Ponzio) 433.
Dimethylphenylcyklomethenyltriazan (Voswinkel) 767.
Dimethylphenylendiamin (Bamberger und Tschirner) 293.
Dimethylphenylosotriazol (Ponzio) 432.
Dimethylphenyloxypyrrodiazol (Ponzio) 432.
Dimethylphenylpyridin (Scholtz) 310.
Dimethylpimelinsäure (Léser) 184.
Dimethylpiperidin (Marcuse u. Wolffenstein) 777.
Dimethylpyrimidin (Gabriel und Colman) 109.
Dimethylpyridin (Marcuse u. Wolffenstein) 776.
Dimethylpyrimidincarbonsäure (Gabriel u. Colman) 109.
Dimethylpyron, Salze (Collie u. Tickle) 185. 370.
Dimethylpyrrol (Feist u. Molz) 185.
Dimethyltetrachlortriketohexylen (Schneider) 759.
Dimethyltetramethylendisulfid (Autenrieth u. Wolff) 35.
Dimethylthetinbromid (Strömholm) 1109.
Dimethylthioharnstoff (Wallach) 306.
Dimethyltoluolazammonium (Roser) 1125.
Dimethyltolusafranin (Farbwerke) 1037*.
Dimethyltribromnaphtalinmethylsäure (Baeyer u. Villiger) 770.
Dimethyltribromnaphtoësäure (Bayer und Villiger) 770.
Dimethyltricarballylsäure (Jagelki) 209.
Dimethyltrioxybenzol (Cassella & Co.) 504*.
Dimethylxanthin (Krüger u. Schmidt) 903.
Dynaphtyl, Einw. v. Aldehyden u. Aldehydchloriden (Fosse) 438. — Konst. (Fosse) 438. — neue Derivv. (Fosse) 438.
Dinaphtylbenzidin (Merz u. Strasser) 664.
Dinaphtyldiisopropyläther (Fosse) 438.
Dinaphtyldioxyphenylmethan (Fosse) 438.
Dinaphtylharnstoff (Young) 663.
Dinatriumphenylhydroxylamin (Schmidt) 1110.
Dinitranilin (Spiegel) 1054. — kryoskopisches Verh. (Garelli u. Calzolari) 512.
Dinitroanthranolcarbonsäure (Limpricht) 964.
Dinitrobenzildioximhyperoxyd (Werner u. Skiba) 203.
Dinitrobenzol, Reaktion mit KCy (Hodgkinson u. Hope) 1110.
Dinitrobenzolsulfonbutylamid (Solonina) 867.
Dinitrochlorphenol (Reverdin u. Eckhard) 905.
Dinitrodiazobenzolimid (Drost) 305.
Dinitrodibenzalaceton (Petrenko-Kritschenko u. Plotnikow) 187.
Dinitrodimethylanilin, Darst. (Pinnow) 189.
Dinitrodimethylbenzimidazolon (Pinnow u. Sämann) 656.
Dinitrodimethyldiphenylcarbamid (Vittenet) 429.
Dinitrodinitrosobenzol (Drost) 305.
Dinitrodiphenylcarbamid, Krystallformen (Offret u. Vittenet) 829.
Dinitrodiphenylmethandicarbonsäure (Limpricht) 964.
Dinitroditolylcarbamide, symmetrische (Vittenet) 429.
Dinitrodiureïd (Ampola u. Recchi) 339.
Dinitroflavindulinchlorid (Kehrmann und Kikine) 914.
Dinitrofluoran (Meyer u. Friedland) 382.
Dinitroglucosazon (Hyde) 202.
Dinitrohydrofluoransäure (Meyer u. Friedland) 382.
Dinitromaltosoosazon (Hyde) 202.
Dinitronaphtalin, Umlagerung in Nitronitrosonaphtole (Graebe) 1122.
Dinitrooxydiphenyl (Borsche) 1114.

initrophenanthrenchinon (Kehrmann und Kikine) 913.
nitrophenol, kryoskopisches Verh. (Garelli u. Calzolari) 512.
initrophenolazodiphenylaminsulfonsäure Gnehm u. Werdenberg) 961.
initrophenthiazin (Kehrmann) 912.
initrophenyläther (Werner u. Herberger) 908.
initrophenylazoxylol (Willgerodt u. Klein) 655.
initrophenyldihydrophenazin (Kehrmann) 911.
initrophenylharnstoff (Manuelli u. Ricca-Rosselini) 823.
initrophenylpyridinchlorid (Spiegel) 1054.
initrophenylxylidin (Willgerodt u. Klein) 654.
initrophenylxylylhydrazin (Willgerodt u. Klein) 655.
initrophloroglucintriäthyläther (Jackson u. Koch) 188.
initroresorcindiäthyläther (Jackson und Koch) 188.
initroresorcinmonoäthyläther (Jackson u. Koch) 188.
initrosobenzol (Zincke u. Schwarz) 304. — Nitroderivv. (Drost) 305.
initrosodihydroxydioxydipyridyldicarbonsäure (Sell u. Jackson) 120.
initrosotoluol (Zincke u. Schwarz) 304.
initrosoxylol (Zincke u. Schwarz) 304.
initrotetramethyldiamidodiphenyläthan (Trillat) 204.
oxäthylamidocampher (Knorr u. Duden) 312.
oxobernsteinsäureäthylestermonureïn (Geisenheimer u. Anschütz) 36.
oxobernsteinsäureester, Einw. v. Harnstoff (Geisenheimer u. Anschütz) 36.
oxyaceton, Eigenschaften (Bertrand) 555.
oxybenzophenon (Graebe) 204.
oxybenzophenonimin (Graebe) 204.
oxybenzophenonphenylimin (Graebe u. Keller) 205.
oxybuttersäure (v. Faber u. Tollens) 901.
oxycarbanilid (Meyer und Sundmacher) 383.
oxydiketonaphtodihydropyrazol (v. Pechmann u. Seel) 706.
oxydiphenylmethandicarbonsäure (Limricht) 964.
oxyflavon (v. Kostanecki u. Oderfeld) 289. Emilewicz, v. Kostanecki u. Tambor) 15.
oxynaphtalinsulfos., Darst. (Rudolph) 088*.
oxynaphtochinondiphenylmethan (Möhlau u. Klopfer) 650.
oxynaphtochinontetramethyldiaminodiphenylmethan (Möhlau u. Klopfer) 650.
oxyphenanthrenchinon (Vongerichten) 23.
Dioxyphenyloxamid (Meyer u. Sundmacher) 383.
Dioxypikolin (Hess) 388.
Dioxypyridin, Derivv., Darst. (Farbwerke) 462*.
Dioxythiocarbanilid (Meyer u. Sundmacher) 383.
Dioxytrimesinsäureester (Errera) 1020.
Dioxyxanthon (Meyer u. Conzetti) 381.
Dioxyxanthondiacetat (Meyer u. Conzetti) 382.
Diozotriimidodekammintetrakobaltverbindungen (Werner, Steinitzer u. Rücker) 519.
Dipentadekylharnstoff (Jeffreys) 364.
Dipentadekylthioharnstoff (Jeffreys) 364.
Dipentamethenyl (Meiser) 367. — Derivv. (Meiser) 367.
Diphenacyldiaminodihydrophenanthron (Japp u. Meldrum) 255.
Diphenetyldichloräthylen (Fritsch u. Feldmann) 97.
Diphenetylessigsäure (Fritsch u. Feldmann) 97.
Diphenetylmonoanisylguanidin (Chem. Fab. v. Heyden) 951*.
Diphenetyltrichloräthan (Fritsch u. Feldmann) 97.
Diphenylacetakrylsäure (Klages u. Fanto) 112.
Diphenylacetakrylsäureäthylester (Klages u. Fanto) 112.
Diphenylacettaldehyd (Erlenmeyer jr.) 299.
Diphenylacetylhydroxypyridin (Ruhemann u. Cunnington) 608.
Diphenyläthylharnstoff (Thiele u. Pickard) 910.
Diphenylakonsäure (Stobbe) 612; (Stobbe u. Nötzel) 613.
Diphenylamidinoxalsäureanilid (Anschütz u. Stiepel) 108.
Diphenylamin, Einw. v. p-Nitrobenzylchorid (Wedekind und Gonswa) 428. 429. — Schmelzwärme (Stillmann u. Swain) 744. — Sulfoss. (Gnehm u. Werdenberg) 960.
Diphenylaminblau (Wedekind u. Gonswa) 428.
Diphenylamindisulfosäure (Gnehm u. Werdenberg) 961.
Diphenylaminmonosulfosäure (Gnehm und Werdenberg) 961.
Diphenylaminophenol (Borsche) 1114.
Diphenylanthrone, substituierte (Tétry) 204.
Diphenylbenzochinon (Borsche) 1114.
Diphenylbrenzweinsäure (Stobbe u. Kohlmann) 613.
Diphenylbrombutyrolaktonessigsäure (Russwurm) 616.
Diphenylbromparakonsäure (Nötzel) 613.
Diphenylbromparakonsäureester (Stobbe) 612.
Diphenylbutadien (Thiele) 44; (Thiele u. Schleussner) 49.

Diphenylbutamincarbonsäure (Thiele und Rössner) 50;
Diphenylbutenincarbonsäure (Thiele u. Rössner) 51.
Diphenylbutenon (Klages u. Fanto) 112.
Diphenylcarbinol (Möhlau u. Klopfer) 649.
Diphenylcarboxylpyrazolin (Fulda) 871.
Diphenylchinoxalin Japp u. Meldrum) 251.
Diphenylcrotonlaktone, isomere (Thiele) 49.
Diphenyldibenzyldihydropyrazin (Francis) 665.
Diphenyldihydrofuran (Thiele u. Rössner) 50.
Diphenyldihydrofurandibromid (Thiele u. Rössner) 51.
Diphenyldihydrolutidindicarbonsäureester (Bertini) 654.
Diphenylendisulfid (Cohen u. Skirrow) 648.
Diphenylendisulfon (Cohen u. Skirrow) 648.
Diphenylfurancarbonsäure (Thiele u. Mayr) 47.
Diphenylharnstoff (Manuelli u. Ricca-Rosellini) 823; (Manuelli u. Comanducci) 824. — (Thiele u. Pickard) 910. — Dicarbonsäure (Erdmann) 666. — Oxim (Stollé) 711.
Diphenylhexahydropyrimidin (Scholtz) 708.
Diphenylhydrochinon (Borsche) 1114.
Diphenylimidotriazolin (Cunes) 432.
Diphenylisothiobiazolon (Busch) 377. 660.
Diphenylisoxazol (Wislicenus) 940.
Diphonylitakonestersäure (Stobbe) 612.
Diphenylitakonsäureanhydrid (Stobbe u. Kohlmann) 613.
Diphenylketon, Kondensation mit Bernsteinsäureester (Russwurm u. Schulz) 617.
Diphenylkrotolakton (Stobbe u. Nötzel) 613.
Diphenylkrotonlaktoncarbonsäure (Stobbe u. Nötzel) 613.
Diphenylkrotonlaktonessigsäure (Russwurm) 616.
Diphenylmesitylpyrrol (Smith) 1028.
Diphenylmethan, Derivv. (Meyer u. Conzetti) 381.
Diphenylmethandicarbonsäure (Limpricht) 963.
Diphenylmethandicarbonsäureacetanydrid (Limpricht) 963.
Diphenylmethandicarbonsäureamid (Limpricht) 963.
Diphenylmethandicarbonsäureanil (Limpricht) 963.
Diphenylmethandicarbonsäureanilid (Limpricht) 963.
Diphenylmethandiketodiphenyl (Limpricht) 963.
Diphenylmethandiketoditolyl (Limpricht) 963.
Diphenylmethylenanilin, Darst. (Nägeli) 709.
Diphenylmethylpyrazol (Bülow) 941.
Diphenylmethylpyridin (Scholtz) 310.
Diphenylmonoäthylphosphat (Morel) 93.
Diphenylmonophenetylguanidin (Chem. Fab. v. Heyden) 951*.
Diphenylnaphtylfurfuran (Smith) 1027.
Diphenylnaphtylpyrrol (Smith) 1027.
Diphenylnitrobenzazoxazin (Werner u. Herberger) 908.
Diphenylnitrosophenol (Borsche) 1114.
Diphenyloxäthylaminbasen (Erlenmeyer jr.) 297. — stereoisomere (Erlenmeyer jr.) 29[illegible]
Diphenyloxybutyrolaktonessigsäure, Dilakton (Russwurm) 616.
Diphenylpalladodiammoniumchlorid (Hardin) 1096.
Diphenylparabansäure (Andreasch) 80[illegible]
Diphenylpentensäure (Thiele u. Meisenheimer) 52.
Diphenylpyrazol (Wislicenus) 940.
Diphenyltetrahydropyron (Petrenko-Kritschenko u. Plotnikow) 187. 210. — Oxim (Petrenko-Kritschenko u. Rosenzweig) 47[illegible]
Diphenyltetramethylendisulfid (Autenrieth u. Wolff) 35.
Diphenyltetramethylendisulfon (Autenrieth u. Wolff) 35.
Diphenylthiomaleïnursäure (Dunlap) 1[illegible]
Diphenylthioparabansäure (Andreasch) 8[illegible]
Diphenylthiosemicarbazid (Busch) 660.
Diphenyltrimethylendiamin (Scholtz) 70[illegible]
Diphenylurazin (Busch u. Stern) 663.
Diphtheriegift, Konst. (Madsen) 625.
Dipiperidinpalladodiammoniumchlorid (Hardin) 1096.
Dipiperidochinondicarbonsäureester (Guichard) 248.
Dipiperidooxalsäuremethylester (Anschütz u. Stiepel) 108.
Dipropenylglykol (Charon) 90.
Dipropenylglykoldiacetat (Charon) 90.
Dipropenylglykoldiacetattetrabromid (Charon) 90.
Dipropenylglykoltetrabromid (Charon) 9[illegible]
Dipropylcarbaminsäurephenylester (Mer[illegible] 826.
Dipropylendiaminnickelsalze (Werner, Spruck, Megerle u. Pastor) 605.
Dipropylendiaminplatochlorid (Werner, Spruck, Megerle u. Pastor) 606.
Dipropylhydroxylamin (Dunstan u. Goulding) 618. 1024.
Dipropylthioharnstoff (Wallach) 306.
Dipulvinsäure (Zopf) 55.
Dipyridyltetracarbonsäure (Huth) 667.
Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze (Werner) 988.
Diazofarbstoffe, violett- bis blauschwa[illegible] sekundäre, aus Amidoresorcindisulfo[illegible] Darst. (Bad. Anilin- u. Sodafab.) 93[illegible]
Dissociation des Chlorwasserstoffmeth[illegible] äthers (Wegscheider) 742. — elektr[illegible] lytische (Vaubel) 817; und Giftw[illegible] (Clark) 410. — hydrolytische, der S[illegible] legg. (Ley) 1011. — der Gase (Wegscheider) 742. — d. W. (Dolezalek) [illegible]
Dissociationsdruck (Duhem) 694.

Dissociationsgleichgewicht starker Elektrolyte (Euler) 697.
Dissociationstheorie, Anw. auf d. Elektrolyse wss. Lsgg (Mac Gregor) 82.
Disulfide, cyklische (Autenrieth u. Wolff) 34.
Disulfone (Kohler und Mac Donald) 719; (Posner und Fahrenhorst) 999; (Posner) 1055. — cyklische (Autenrieth und Wolff) 34.
Disulfoxyarsensäure (Mac Cay) 748.
Dithioäthylbuttersäureester (Posner) 1056.
Dithioäthylglutarsäure (Posner) 1057.
Dithioäthylpropionsäureäthylester (Posner) 1056.
Dithioäthylvaleriansäure (Posner) 1056. 1057.
Dithiobiazolonthiole (Busch) 375.
Dithiocarbaminsäureester, Umwandlung in Ester d. Iminodithiokohlens. (Fromm u. Bloch) 646.
Dithiokohlensäuredibenzylester, Phenylhydrazon (Busch u. Lingenbrink) 915.
Dithiokohlensäureester, Hydrazone (Busch u. Lingenbrink) 914.
Dithiokohlensäuremethylester, Phenylhydrazon (Busch u. Lingenbrink) 915.
Dithionate, fluorierte (Weinland u. Alfa) 171.
Ditoluidooxalsäuremethylester (Anschütz u. Stiepel) 108.
Ditoluolsulfotrimethylendiamid (Howard u. Marckwald) 366.
Ditoluylamidinoxalsäuretoluid (Anschütz u. Stiepel) 108.
Ditolyldisulfon (Kohler u. Mac Donald) 719.
Ditoluylendisulfid (Cohen u. Skirrow) 648.
Ditoluylendisulfon (Cohen u. Skirrow) 648.
Ditolylessigsäure, Ester (Fritsch u. Feldmann) 97.
Ditolylharnstoff (Manuelli u. Ricca-Rosellini) 828.
Ditolylmonophenetylguanidin (Chem. Fab. v. Heyden) 951*.
Ditolyltrimethylendiamin (Scholtz) 708.
Ditolyltrimethylendicarbaminsäurechlorid (Scholtz) 708.
Ditrimethylentetrasulfid (Autenrieth und Wolff) 34.
Diureïnbernsteinsäureäthylester (Geisenheimer u. Anschütz) 37.
Diureïnbernsteinsäureammonium (Geisenheimer u. Anschütz) 37.
Diureïnbernsteinsäuremethylester (Geisenheimer u. Anschütz) 37.
Divicin (Ritthausen) 125.
Divinyl (Charon) 89.
Dixylylharnstoff (Manuelli u. Ricca-Rosellini) 823.
Doppelbindung, Natur (Thiele) 39.
Doppelcyanide (Berthelot) 469. — Einw. v. Schwefelwasserstoff und v. Schwefelalkalien (Berthelot) 469. — Statistik (Berthelot) 769.
Doppelsalze, wss. Lsgg. (Jones u. Knight) 602.
Doppelsuperphosphat (Schüler) 1073*.
Dormiol 531.
Draht, Darst. auf elektrolytischem Wege (Sanders) 982*.
Drahtglas (Aktienges. f. Glasindustrie) 598*.
Drehknotenfänger (Finckh) 280*.
Druck, Beziehung zur Verdampfung (Hall) 1015.
Drucken mit Indigo (Österr. Ver. für Cellulosefab.) 1077*.
Drüsen, Fettgehalt im Hungerzustande (Nikolaider) 485.
Düngemittel, phosphorhaltige, Kalkverbb. (Böttcher) 1133. — Unters. (Holleman) 138.
Düngererden, Unters. (Kourimsky) 1133.
Düngung, Wrkg. des organ. Stickstoffes (Pfeiffer, Franke, Lemmermann und Schillbach) 66.
Düngungsversuche, Methodik (Hanamann) 1132.
Drüsenquerschnitt (Benni) 597*; Regeln (Benni) 812*.
Durchschnittsproben, Entnahme (Arndt) 551*.
Dynamit, Analyse (Smith) 156.
Dypnon, Destillation (Ameye) 96.

Ecgonin, Derivv. (Willstätter) 123. — Konst. (Willstätter) 121. — Methylbetaïn (Willstätter) 124.
Ecgoninäthylesterjodmethylat (Willstätter) 124.
Edestin (Osborne) 342.
Egole 531; (Gautrelet) 396.
Eier, Konservierung (Delavigne, Helmerich u. Klüglein) 240*.
Eieralbumin (Osborne) 342. — Verdauung (Zunz) 561.
Eiereiweifs, Molekulargröfse (Vaubel) 392.
Eierstockkolloid (Panzer) 884.
Eigelb, Nachw. in Margarine (Mecke) 321.
Eis, Erzeugung (Zehra) 551*.
Eisbehälter mit stetigem Salzwasserzuflufs (Struck) 551*.
Eisen, Ausdehnung bei hohen Temperaturen (Le Chatelier) 554. — Best. in organ. Substanzen (Röhmann u. Steinitz) 792; des Schwefels (Herting) 885. — elektrolytisch ausgeschiedenes, Kohlenstoffgehalt (Avery und Dales) 697. — mafsanalytische Best. mit Ferrocyankalium als Urmafs (Schroeder) 272. — Titration (Pellet) 227. — Trennung von Chrom, Zirkon u. Beryllium (Havens u. Way) 792. — Zustandsänderungen (Le Chatelier) 517.
Eisenanode, Auflsg. (Arth) 643.
Eisenchlorid, Verflüchtigung bei d. Analyse (Gooch u. Havens) 228.

Eisenerze Best. d. Schwefels (Meineke) 140.
Eisengegenstände, Plattierungen (v. d. Linde) 464*.
Eisenkies (Miers, Hartley u. Dick) 786. — Best. d. Schwefels (Herting) 885.
Eisenkohlenoxyd (Van Breukeleveen und ter Horst) 1071.
Eisennukleïn (Sacharoff) 728.
Eisenoxalate, Umsetzungen (Rosenheim) 188.
Eisenoxyd, Best. durch Reduktion mit Natriumthiosulfat u. Titration mit Jod (Norton jr.) 320. 594. — Trennung von Thonerde (Gooch u. Havens) 228.
Eisensäure, Existenz (Hoehnel) 1094; Nichtexistenz (Knobloch) 1098.
Eisensulfophosphid (Ferrand) 383.
Eiweifs, Best. des C (Dougherty) 846. — Spaltungsprodd. (Kutscher) 571. — Zerfall u. Rückbildg. in d. Pflanzen (Prianischnikow) 57. 670.
Eiweifsderivate, Chlor substituierte, Darst. (Pharmaseut. Inst. L. W. Gans) 925*.
Eiweifsfäulnis, Bildg. v. Skatolessigs. (Salkowski) 268. — Einfl. der Kohlehydrate (Salkowski) 263.
Eiweifskörper bei d. Albuminurie (Cloëtta) 267. — Jodzahl (Blum) 850. — Löslichkeit in Glycerin (Ritthausen) 125. — Molekulargröfse (Vaubel) 391. — Spaltung in Tyrosin (Reach) 1030. — Stoffwechselverss. (Zadik) 670. — tryptische Verdauung (Lawrow) 839. — Wrkg. d. Formaldehyds (Lepierre) 528.
Eiweifsspaltung, langsam verlaufende (Salkowski) 263. — peptische (Zunz) 561.
Eiweifsstoffe, Best. im Blutserum (Patein) 850. — Schicksale nach Einführung in d. Blutbahn (Munk u. Lewandowsky) 484.
Eiweifsstoffwechsel (Albu) 895.
Eiweifssubstanzen, Gewinnung aus animalischen oder vegetabilischen Gemischen (Finkler) 891*. — Wertigkeit für d. Ernährung (Caspari) 216.
Eiweifsverbindungen, in W. lösliche (Farbwerke) 407*.
Elaidins., Einw. verd. Salpeters. (Edmed) 1099.
Elastin, Verh. im Stoffwechsel (Mann) 1189.
Elektrische Entladungen, dunkle, Erzeugung (Ortt) 1040*.
Elektrischer Ofen (Sébillot) 981*.
Elektrischer Röhrenofen (Helbig) 1083.
Elektrischer Sammler (Alker u. Mennessier) 798.
Elektrischer Schmelzofen (Wilson, Muma, Unger, Schneckloth, Brosius u. Kuchel) 981*.
Elektrizitätssammler, Bleischwammplatten (The Crowdus Accumulator) 597*.
Elektroaffinität (Abegg u. Bodländer) 84.
Elektrodenkohlen für elektrische Öfen (Siemens & Halske) 551*.
Elektrolyse d. Alkalichloridlsgg. (Foe… Müller u. Jorre) 353.
Elektrolyte, amphotere (Bredig u. Wi… blech) 354. — Zersetzungsspannung (G… rard) 857. — Zweiionige, Einfl. auf … Löslichkeit dreiioniger Elektrolyte (No… u. Chapin) 330.
Elektrolytischer Bäder, Darst. (Marino … 982*.
Elektrolytische Best. u. Trennungen (K… lock) 885.
Elektrolytische Leitung fester Körper (Nernst) 356.
Elektrolytischer App. (Haas) 1073*.
Elektrolytisches Potential (Schükarew) 7…
Elektrolytisches Stativ (Peters) 1085.
Elektromotorische Kraft (Van't Hoff) 4…
Elektrostatische Ladungen, Zerstreuung durch Belichtung (Knoblauch) 466.
Elementaranalyse, Anw. v. komprimiert… Sauerstoff (Benedict u. Tower) 139.
Elemente, allgemeine Eigenschaften (S… der) 955. — Chem. magnetische Eige… schaften (Meyer) 168. 740. — Galvanisch… Scheidewand zwischen Elektrode u… Elektrolyt (Heinrichs) 799*; Versch… (Columbus Elektrizitätsges.) 799*.
Emailauftragmaschinen (Dormoy) 812*.
Emodin (Hesse) 998.
Energie, freie, Änderungen (Weber) 6…
Energietheorem (Trevor) 693.
Enzyme (Sacharoff) 723.
Enzyme in d. Wurzeln einiger Spiräart… (Beijerinck) 259.
Eosin (Meyer u. Conzetti) 382.
Epheu, Unters. (Houdas) 210.
Epichlorhydrin, Verh. gg. Harze (Valent… 277.
Epidot v. Idaho (Palache) 843.
Epinephrin (Abel) 882.
Epitoxoide (Madsen) 625.
Erbsen, gefärbte (Spaeth) 730.
Erdalkalimetallcarbide, Darst. (Sebald) 49…
Erdbakterien (Kolkwitz) 917.
Erdöl (Kraemer u. Spilker) 1138. — Cy… lische Polymethylene (Wischin) 1064. — Destillationsprodd. (Eger) 326. 545. 73… 1071.
Erdöle, italienische (Cecchi-Mengarini) 5… — rationelle Destillation u. Verarbeitung (Ragosin) 326. 545. 734.
Erhitzen v. Substanzen (Borchers) 463*.
Erstarrungstemperatur, Best. (Schukoff) 24…
Erukas. (Komppa) 1016.
Erythrocyten, Natrium- u. Kaliumgeh… (Bottazzi u. Cappelli) 529. 589.
Erzbriketts, gesinterte, Erzeugung (Rudolph… u. Landin) 984*.
Erze, sulfidische, Aufschliefsung (Neu… dorf) 813*. — Verarbeitung (Kurovsky… Gschwandtner u. Schuster) 812*.
Eschwegerseife (Shukoff u. Nogin) 1140.
Esmeraldin (Caro) 190.

Essig-Benzoës.-Anhydrid (Béhal) 1047.
Essigester, Kp. u. F. (Ladenburg u. Krügel) 241.
Essig-Isovalerians.-Anhydrid (Béhal) 1047.
Essigsäure, Best. (Ulsch) 538. — Erstarrung d. Gemische mit W. (Dahms) 607; (de Coppet) 608. — Oxydation, zu Bernsteins. (Moritz u. Wolffenstein) 777. — Trennung u. Best. in d. essigsauren Salzen (Haberland) 155.
Essigsäuren, aromatische disubstituierte, Synthese mittels Chloral (Fritsch u. Feldmann) 97.
Ester, Reibung von Lsgg. in unterkühltem Thymol (Schall) 465.
Estragol (Klages) 94.
Eucarvon, Abbau (Klages u. Kraith) 944.
Eudoxin, Verh. (Löb) 481.
Eugenoform 626.
Eugenol, monomolekulare Säurederivv. (Merck) 927*.
Eugenolcarbinolnatrium 626.
Evansit (Kovár) 679.
Explosionen, zwei auffällige (Lunge) 7.
Explosive Materialen, neue (Alvisi) 461. 548. 734.
Explosivstoffe mit Kaliumchlorat u. Ammoniumnitrat (Le Chatelier) 240. — Schleudern (Lütje) 462*.
Exsikkator (Gawalowski) 507. — Nach Sebelin (Kaehler u. Martini) 577.
Extractum Filicis äthereum (Hausmann) 919.

Fäden, Glätten mit Paraffin, Wachs u. dgl. (Beylard) 895*.
Fälschungen in Belgien 486; Frankreich 488; Holland (Lam) 488.
Fälschungen d. Nahrungsmittel in Belgien 487.
Färbebottich mit mehreren Färbezellen (Schmidt) 550*.
Färben mit ätzalkalischen Lsgg. substantiver Farbstoffe (Aktienges. f. Anilinfab.) 1077*. — Mit Indigo (Österr. Ver. für Cellulosefab.) 1077*. — v. Pelzen (Bertram) 1077*.
Färbeprozefs (Krafft) 169.
Färbungstechnik, mikroskopische (Claudius) 538.
Farbe, Beziehungen zur chem. Konst. (Kehrmann) 4.
Farben, Befestigung auf d. Faser (Wallach & Co. u. Schoen) 688*.
Farbenbeize, Darst. (Zonca & Co.) 550*.
Farbmuster, Hervorbringung auf Geweben durch Druck (Rolffs & Co.) 895*.
Farbstoff d. Blätter (Tsvett) 1002. — Blauer, beizenfärbender, d. Anthraceenreihe, Darst. (Farbwerke) 924*; substantiver, aus Sulfanils., Darst. (Vidal) 923*. — Brauner, Baumwolle ohne Beizen anfärbender (Dahl & Co.) 328*. — Gelber, vom Naphtoakridin sich ableitender (Ullmann) 1007*. 1008*. — Violetter, d. Anthraceenreihe, Darst. (Farbenfabriken) 924*
Farbstoffe aus Amidophenolen und Chlorschwefel, Darst. (Cassella & Co.) 639*. — Blaue, basische, Darst. (Farbwerk Mühlheim) 638*. — Darst. durch Kondensation von p-Dinitrodibenzyldisulfos. mit primären aromatischen Aminen (Geigy & Co.) 1078*. — Aus $\alpha_1 \cdot \alpha_3$-Dinitronaphtalin, Darst. (Bad. Anilin- und Sodafab.) 548*. — Extrahieren aus vegetabilischen Substanzen (Beringer) 923*. — Fortschritte in d. Industrie im Jahre 1898 (Suais) 237. 796. — Von Genista tinctoria u. Calluna vulgaris (Perkin u. Newbury) 258. 670. — Konst. u. Färbeigenschaften (Gassmann u. Bernard) 237. — Künstl., Rkk. auf d. Faser (Blumer u. Kölle) 795. — Neue (Gassmann) 481. — Aus Salpetersäureestern d. Cellulose, schwarze (The Vidal Fixed Aniline Dyes Lim.) 549*.
Faserstoff, Behandeln mit hin- u. hergehender Fl. (Halliwell) 895*.
Felle, Äschern (J. u. E. E. Pullmann) 279*.
Felsen, Analyse (Bonjean) 452.
Fenchocamphoron (Wallach u. Neumann) 1052.
Fencholenamid (Cockburn) 116.
Fencholennitril (Cockburn) 116.
Fencholensäure (Wallach u. v. Westphalen) 1053.
Fencholensäureamid (Wallach u. v. Westphalen) 1053.
Fencholensäuren, isomere (Cockburn) 115.
Fenchon, Einw. v. Schwefels. (Marsh) 1120.
Fenchonreihe (Wallach u. Neumann) 1052.
Fensterscheiben, künstlerisch wirkende (Ewen) 498*.
Ferment, lösliches, reduzierendes, im tierischen Organismus (Abelous u. Gérard) 445. — Die Nitrate reduzierendes, im tierischen Organismus (Albelous u. Gérard) 344.
Fermente, oxydierende, des Weinstockes (Cornu) 1058.
Ferozon-Polaritverfahren (Gebek) 725.
Ferriacetylacetonat (Urbain u. Debierne) 525.
Ferrisulfat, Einw. v. SO_2 (Antony u. Manasse) 516.
Ferrocyan, Best. in gebrauchten Gasreinigungsmassen (Riechelmann) 144.
Ferrocyankalium, Einw. d. Kohlenoxyds (Müller) 12.
Ferrocyanüre, Trennung v. d. Carbonylferrocyanüren (Müller) 13.
Ferrometerzahl, Best. im Gesamtblut und im Serum (Jolles) 449.
Ferulasäure (Tschirch u. Knitl) 315.

Feste Legg. v. Verbb. mit offener Kette (Bruni u. Gorni) 329.
Fett, Best. in der Milch (Bonnema) 322; (Richmond u. Rosier) 456. — Des Herzmuskels (Lindemann) 884.
Fettbestimmung, Leffmann-Beam'sche, in Milch (Richmond u. O'Shaughnessy) 230.
Fettbildung aus Eiweifs bei der Katze (Cremer) 445.
Fettderivate, nitrierte, elektrolytische Reduktion (Pierron) 700.
Fette, Best. des Schmelzpunktes (Jean) 973. — Verdaulichkeit (Lührig) 215. 562. — Verdauung im Darmkanal (Lührig) 1029.
Fettsäuren, Affinitätsgröfsen (Billitzer) 821. — d. Baumwollensamenöls, Einw. von Silbernitrat (Charabot u. March) 235. — Jodzahl (Zega u. Majstorovic) 455.
Fettsubstanzen, Best. v. Zucker (Possetto) 977.
Feuerfeste Gegenstände, Darst. (Chem. Thermoindustrie) 1004*.
Fribrin, Bildg. (Hammarsten) 562. — Krystallinisches (Dzierzgowski) 559. — Peptische Spaltungsprodd. (Pick) 838.
Fibringlobulin (Hammarsten) 563.
Fibrinogen (Hammarsten) 563.
Filicinsäure (Boehm) 425.
Filicinsäurediäthyläther (Boehm) 426.
Filicinsäuredichlorid (Boehm) 426.
Filicinsäuremonoäthyläther (Boehm) 426.
Filicinsäuremonomethyläther (Boehm) 426.
Filixextrakt (Hausmann) 919.
Filixsäure (Hausmann) 919.
Filter (Claafsen & Co.) 980*; (Fabrik technischer App., Stockheim) 1007*; (Kern) 1039*.
Filterelemente, Herst. (Herzog) 1039*.
Filterpressen (Zahn) 979*.
Filtrieren (Diehl) 463*.
Fische, Ausnehmen u. Köpfen (Aktiebolaget Promotor) 1074*. — Konservieren mit Salzen (Pettersson) 1031. — lebende, Beförderung (Richmond) 890*.
Fisetoldimethyläther (Herzig) 780.
Flamme, Kennzeichnung (Teclu) 1082.
Flammofen (Laughlin u. Reuleaux) 497*.
Flaschenverschlufs (Schäfer; Leisewitz) 1007*.
Flavaspidsäure (Hausmann) 919.
Flechtenstoffe (Zopf) 55.
Fledermausguano (Paris) 65.
Fleisch, Konservieren mit Salzen (Pettersson) 1031.
Fleischmilchsäure (Walden) 1089.
Fleischsaft, roter (Frühling) 319.
Fleischvergiftung durch Bacillus proteus (Glücksmann) 265.
Flüssigkeit, krystallinische, dielektrisches Verh. (Abegg u. Seitz) 469.
Flüssigkeiten, gegenseitige Löslichkeit (Kuenen u. Robson) 409. — krystallinische (Schenck u. Schneider) 409. — Sättigen mit Gasen (Csaplovics und Záborszky) 891*.
Flüssigkeitspaare, Zus. d. Dampfes (Pettit) 694.
Fluor, Darst. (Moissan) 332. — Nachw. im Wein (Paris) 593.
Fluoran (Meyer u. Friedland) 382.
Fluorbromderivate mit C_2 (Swarts) 281.
Fluorescein (Meyer u. Sundmacher) 384; (Meyer u. Grofs) 713.
Flufseisen, Darst. (Tschernoff) 158*; aus Roheisen (Pszczolka u. Daelen) 812*. — Kohlung u. Desoxydation (Schotte) 984*.
Fötus, mineralische Elemente (Hugounenq) 214.
Folia digitalis (Benyschek) 626.
Formaldehyd (Bamberger u. Tschirner) 294. — Best. in d. Luft (Wintgen) 454; (Peerenboom) 455; mit Wasserstoffsuperoxyd (Blank u. Finkenbeiner) 686. — Erkennung u. Best. (Neuberg) 284. — Einw. v. Salpeters. (Vanino) 9; v. Wasserstoffsuperoxyd (Harden) 248. — Ggw. in d. Pflanzen (Pollacci) 881. — Nachw. und Best. (Clowes u. Tollens) 1035; in d. Milch (Leys) 540.
Formaldehyddesinfektion (v. Brunn) 62. — im Felde (Pfuhl) 398. — nach Flügge (Nowack) 674.
Formaldehydhaltige Massen, Darst. (Chem. Fab. Flörsheim) 78*.
Formaldehydoxyfluoron (Meyer u. Conzetti) 381.
Formalin zur Sterilisierung (Gelm) 596.
Formamid (Guerbet) 703.
Formosazon (Loew) 283.
Formose, Darst. mittels amorphem Bleihydroxyd (de Bruyn u. Van Ekenstein) 863.
Formylpiperidin (Auerbach u. Wolffenstein) 775.
Freese-em (Polenske) 401.
Friedelin (Istrati u. Ostrogovich) 282.
Frittröhre mit Chromfüllung (Siemens u. Halske) 800*.
Fruchtsäfte, Unters. (Spaeth) 571.
Früchte, Zus. u. Nährwert (Balland) 970.
Fuchsin, Bezeichnung 961.
Fütterungsversuche mit Indol (Wang) 394. — mit Schweinen (Friis) 1135.
Fumarsäure, Verbb. mit Schwefels. (Hoogewerff u. Van Dorp) 22.
Furfural, Oxydation durch H_2O_2 (Cross, Bevan u. Heiberg) 37. 368.
Furfuralkohol (André) 185.
Furfuramid, Darst. (Kerp) 228.
Furfuranderivate von Benzoin u. Phenolen (Japp u. Meldrum) 1027. — Synthese (Feist u. Molz) 185.
Furfuroide, physiol. Bedeutung im Organismus d. Zuckerrübe (Stoklasa) 57.
Furfurol (Andrlík) 460; (v. Faber u. Tollens) 901. — Reinigung (Kerp) 228.

urfuryldicyandioxypyridin(Guareschi) 119.
urylhydroresorcin, Leitfähigkeit (v. Schilling u. Vorländer) 601.
uselgehalt, Best. (Beckmann u. Brüggemann) 731.
uselöl, Ausscheidung (Ilges) 892*.
utterberechnung nach Energiewerten (Kellner) 137.
utterbestandteile, stickstoffhaltige, künstl. Verdauung (Wedemeyer) 215.
uttermittel (Unters. (Holleman) 138.

ärgefäfse (Braunschweigische Maschinenbauanst.) 1075*.
ärspund (Barczewski) 501*.
ärung, alkoholische, Glycerinbildg. (Laborde) 673; ohne Hefezellen (Buchner u. Rapp) 446. — symbiotische (Armstrong) 1057.
ärungsmilchsäure (Walden) 1089.
ärungstechnik (Holm) 723.
alaktoaraban (Javillier) 31.
alaktose (Dienert) 346. — Bildg. durch Hydrolyse (Bourquelot u. Hérissey) 482. 670.
albanum (Tschirch u. Knitl) 315. — Analyse (Dieterich) 542.
albanumsäure (Tschirch u. Knitl) 315.
alle, Unters. (v. Zeynek) 213.
allenfarbstoffe (Jolles) 58.
allensteinkrankheit (Thudichum) 65.
allusmethyläthersäure (Vogl) 762.
alvanos, Unterlagmasse (Holm u. Landgren) 893*.
anomalit (Penfield u. Warren) 1136.
asbehälter (Hartmann u. Fiehl) 160*. — Dichten (Rosenthal u. Billwiller) 1005*.
ase, Aufspeicherung (Bourseau) 1006*. — Dissociation (Wegscheider) 742. — verflüssigte, spez. Geww. (Ladenburg u. Krügel) 2. — Wärmeleitung (Smoluchowski u. v. Smolan) 353. — Wechselwrkg. mit Fll. (Theisen) 952*.
asentwickelung, elektrolytische (Caspari) 953.
asentwickelungsapparat (Rivage) 161.
asexplosionen (Meyer) 854*.
asförmige Körper, Absorption durch fll. (The Baker & Adamson Chem. Co.) 952*.
askühler (Berlin-Anhaltsche Maschinenbau-Aktienges.) 1004*.
asleitungen, Einführung v. Druckluft (Wolff) 1074*.
asreaktionen in d. chem. Kinetik (Bodenstein) 331. 468. 743. 957.
asreinigungsmasse, Best. d. Schwefels (Herting) 885.
asselbstzünder (H. u. E. Röhrs; Boehm; Perl & Co.) 855*; (Boehm) 856*.
aswaschapparate (Schaller) 897.
ultherase (Beijerinck) 259.
ultherin (Beijerinck) 259.
Gefäfsverschlufs (Sterné) 1075*.
Gegenstromvorwärmer (Mattick) 464*.
Gelatine, neue Rk. (Gnezda) 321.
Gelatinedynamit, Analyse (Smith) 156.
Gelatinekörper, in W. löslicher, Darst. (Chem. Fab. auf Aktien) 895*.
Gelatinekulturen im Brütschrank (Bliesener) 917.
Gelatinereliefbilder (Aktienges. f. Anilinfab.) 638*.
Gemische, ternäre (Bancroft) 170.
Generatorfeuerung (Haedrich) 984*.
Genisteïn (Perkin u. Newbury) 258.
Genisteïndimethyläther (Perkin u. Newbury) 259.
Gentianapektin (Bourquelot) 32.
Geräte des Chemikers, Normalien (Raabe) 1081.
Geranial (Stiehl) 207.
Geraniol, Best. im Citronellöl (Schimmel & Co.) 880. — Umwandlung in Terpineol (Stephan) 667.
Geranylformiat (Stephan) 667.
Gerbebrühen, Säurebest. (Paefsler u. Spanjer) 407.
Gerben (Schmidt u. Landini) 1006*.
Gerbextrakte, leicht lösliche (Lepetit, Dollfus und Gansser) 637*.
Gerbmaterial für chromgares Leder, Darst. (Benda & frères) 813*.
Gerbstoff, Extraktion aus Leder (Brauer) 925*.
Gerbverfahren (Gruthölter) 856*.
Geschmack u. Chemismus (Sternberg) 58.
Geschützpulver (Thomas) 219.
Geschwülste, maligne (Petry) 267.
Gesetz v. Bunge (Hugounenq) 214. — Bunsen-Roscoe'sches, für Bromsilbergelatine (Precht) 276. — des chem Gleichgew. (Wildermann) 1013.
Gesetze, Anwendung in d. organ. Chemie (Michael) 1097.
Gespinnste, Feuerfest- u. Wasserdichtmachen (Dopp) 280*.
Gesteine v. d. Battak-Hochfläche (Milch) 789. — italienische vulkanische (Washington) 845.
Gesundheitsschädigungen in Thomasschlackenmühlen (Wutzdorf) 1031.
Getreide, Auswachsen (Scherpe) 399. — Keimen u. Trocknen (Gough) 600*.
Gewebe, Feuerfest- u. Wasserdichtmachen (Dopp) 280*. — mit reliefartigen Mustern (Pastor & Co.) 280*. — wasserdichte (The Marsden Comp.) 1037*.
Gewürze (Buchwald) 404. — Verschlechterung (Hanausek) 219.
Gichtverschlüsse (Neumark) 812*.
Giftwirkung d. Jonen (Clark) 411.
Ginestrino (d'Ancona) 590.
Gips (Vater) 785. — Entziehung v. W. (Buschius & Co.) 598*. — Erhärten (Zulkowski) 602.

Glanzwichse, Darst. (Emanuel, Wächter u. Zugt) 1037*.
Glas, dauernde Änderungen (Marchis) 5. — Entfärbung (Drofsbach) 598*. — Konst. (Zulkowski) 324. — marmoriertes, Darst. (Hausmann u. Röder) 160*.
Glasblasmaschine (Colburn u. Owens) 816*.
Glasfabrikation (Granger) 635.
Glasformzange (Handelsges. Vve. L. Marty & Co.) 159*.
Glasgegenstände, Pressen u. Blasen (Blue jr.) 598*.
Glasrohre, Darst. (Pick) 984*.
Glasschmelzanlage (Richter) 498*.
Glastafeln, Darst. (Sievert) 598*. — Erzeugung (Sächsische Glaswerke) 852*. — mit Metallüberzug (Sievert) 816*. — verzierte (Sievert) 816*.
Glaswalzen, gemusterte Platten (Offenbacher) 982*.
Glaukochroit (Penfield u. Warren) 1136.
Gleichgewicht, physikalisches, in Gemischen isomorpher Substanzen (Bruni u. Gorni) 956. — in Systemen mit drei Komponenten (Schreinemakers) 1015.
Gleichgewichte, falsche (Bodenstein) 331; (Duhem) 744. — physikalische, in isomorphen Mischungen (Bruni) 469. — im System: W., Phenol u. Anilin (Weber) 696.
Gleichung, van't Hoff's (Speyers) 602.
Glimmer, wasserreicher von New-Jersey (Clarke u. Darton) 71.
Globin, Molekulargröfse (Vaubel) 391.
Glockenelektrolyseur (Wolffenstein) 1184.
Glomelliferin (Zopf) 56.
Gluconasturtiin (Gadamer) 719.
Gluconsäurephenylhydrazid (Ruff) 703.
Glucosamin, Deriv. (Sjollema) 249.
Glucose, Kobaltverbb. (Herzog) 526.
Glucosid, ein neues (Tollens) 901.
Glucoside (Ryan) 1124. — ätherische, einiger Kressenarten (Gadamer) 719. — in d. Wurzeln einiger Spiräaarten (Beijerinck) 259.
Glucotropäolin (Gadamer) 719.
Glucuronsäure, Verb. mit p-Bromphenylhydrazin (Neuberg) 767.
Glucuronsäurephenylhydrazin · Tiemann's (Ruff) 703.
Glühkörper (Kohl, Bergl u. v. Theumer; Kohl) 1005*. — Befestigung (Kollenberg) 854*. — Formung und Festlegung (Sieverts) 855*. — vanadinhaltige (Industriewerke Kaiserslautern) 160*.
Glühlampe, elektrische (Hopkins) 577.
Glühlicht, elektrisches (Nernst) 983*.
Glutakonsäure (Henrich) 701. — Kondensationsprod. (v. Pechmann) 702.
Glutakonsäurediäthylester, dimolekularer (v. Pechmann) 702.
Glutakonsäureester (Henrich) 701.
Glutamin (Schiff) 1103.
Glutaminsäure (Fischer) 765. — Nachweis in Spaltungsprodd. d. tierischen Eiweifses (Kutscher) 571.
Glutarderivate, Synthesen (Guareschi und Grande) 439.
Glutarsäure (Vorländer u. Kohlmann) 238.
Glutarsäureester, Kondensation mit Phtalsäureester (Dieckmann) 652.
Gluten (Ritthausen) 125. — Best. (Balland) 566. — koaguliertes (Balland) 566.
Glutinpepton (Sacharoff) 723.
Glycerin, Best. d. Trockensubstanz (Benz) 794. — Bildg. bei der alkohol. Gärung (Laborde) 673. — physikal. Konstante (Scheij) 21. — synthetisch gewonnene Neutralester (Scheij) 20.
Glyceringehalt, Berechnung in Rohglycerin (Smetham) 150.
Glycerinsäure (Walden) 1089.
Glycerophosphate, Fabrikation (Guèdras) 626.
Glykoformal, Desinfektionswirkg. (Schneider) 1129.
Glykogen, Best. (Pflüger u. Nerking) 572; (Pflüger) 573. — Bildg. im Hefeprefssaft (Cremer) 447. — Darst. und Best. (Gautier) 1100.
Glykogengehalt im Tierkörper bei vollkommener Entziehung d. Nahrung (Pflüger) 61.
Glykokoll, Nachw. und Vork. (Spiro) 571. — Verb. gg. Benzaldehyd (Erlenmeyer jr.) 296.
Glykol $C_{10}H_{18}O_2$ (Wagner und Slawinski) 436. — Kp. u. F. (Ladenburg u. Krügel) 241.
Glykolaldehyd, Kondensation (Fenton u. Jackson) 959. — krystallinischer (Fenton u. Jackson) 88.
Glykolsäure, kryoskopisches Verh. (Garelli u. Calzolari) 512.
Glykolylphenylsemicarbazid (Frerichs und Beckurts) 422.
Glykosamin, salzsaures, Verh. im Tierkörper (Fabian) 61.
Glykuronsäure, Ausscheidung u. Nachweis im Harn (Mayer) 450.
Gold (Vanino u. Seemann) 320. — Best. nach d. jodometrischen Methode (Gooch u. Morley) 1033; u. Trennung v. Platin u. Iridium (Vanino u. Seemann) 320. — Fällung durch Pyrit (Gladkov) 1066. — jodometrische Best. (Gooch u. Morley) 847. — platinhaltiges, Scheidung (Piwosnik) 539. — Unters. (Witter) 273.
Goldlack, wirksame Bestandteile (Reeb) 917.
Goldschmidtit (Hobbs) 70.
Gologlawasser (Zega u. Majstorović) 319.
Gorit (Nencki u. Zaleski) 396.
Gossypetin (Perkin) 256.
Gossypol (Marchlewski) 425.
Granat v. Idaho (Palache) 843.
Granatbaum, Alkaloide (Piccinini) 808.

Granatkrystalle, optische Struktur (v. Worobieff) 675.
Granulobacillus saccharobutyr. (Schattenfroh u. Grafsberger) 1061.
Graphit (Staudenmaier) 1041.
Graphitsäure, Darst. (Staudenmaier) 10.
Grenzkohlenwasserstoffe, Einw. v. Salpeters. (Markownikow) 473; v. Salpetersäure u. Nitroschwefels. (Markownikoff) 179.
Grevillea robusta, Gummi (Roeser und Puaux) 1023.
Gries, gefälschter (Spaeth) 730.
Grubenbaue, Bewetterung (Tübben) 811*.
Gründünger (Dehérain) 490.
Grundwasser in d. mittelrheinischen Ebene, Keimgehalt (Pfuhl) 968.
Guajakol (Kebler) 827.
Guajakolcamphorat, saures (Schryver) 92.
Guajakolsuccinat, saures (Schryver) 92.
Guajakolsulfosäure, Darst. (Hoffmann-La Roche u. Co.) 1079*.
Guajakyläthylcarbonat (Morel) 826.
Guajakylbenzylcarbonat (Morel) 826.
Guajakylisoamylcarbonat (Morel) 826.
Guajakylisobutylcarbonat (Morel) 826.
Guajakylmethylcarbonat (Morel) 826.
Guajakylmonochlorphenylcarbonat (Morel) 826.
Guajakylpropylcarbonat (Morel) 826.
Guanin (Shorey) 441.
Gummi der Grevillea robusta (Roeser und Puaux) 1023.
Gummiähnliche Massen (Garnier u. Raymond) 856*.

Haare, Färben mittels Orthoamidophenol (Aktienges. f. Anilinfabr.) 895*.
Haargemälde, Darstellung (Körber und Rünzi) 896*.
Hämatin, Spaltungsprodd. (Küster) 558.
Hämativerbindungen, krystallisierte, Mikrochemie (Strzyzowski) 140. 225.
Hämatit, magnetische Eigenschaften (Abt) 568.
Hämatoporphyrin (Marchlewski) 588. — Darst. u. Spaltungsprodd. (Küster und Kölle) 559. — d. Harns (Nebelthau) 261.
Hämatoxylin (Herzig) 780.
Häute, Äschern (J. u. E. E. Pullman) 279*.
Hagebuttenpektin (Bourquelot) 32.
Halborthodiäthyloxalsäuremethylester (Anschütz u. Stiepel) 108.
Halborthooxalsäuremethylester (Anschütz u. Stiepel) 108.
Halborthooxaminsäuremethylester (Anschütz u. Stiepel) 108.
Halbphenylhydrazonoxalsäuremethylester (Anschütz u. Stiepel) 108.
Halbphenylimidooxalsäuremethylester (Anschütz u. Stiepel) 108.
Halbtoluidooxalsäuremethylester (Anschütz u. Stiepel) 108.
Halogensilber-Gelatine-Emulsion (Liesegang) 501*.
Halogenwasserstoffsäuren, Dissociationsvorgänge bei d. Alkyläthern (Nef) 958.
Hancockit (Penfield u. Warren) 1136.
Handelstalge, Jodzahl (Smetham) 150.
Hardystonit (Wolff) 1062.
Harn, Ausscheidung u. Nachw. v. Glykurons. (Mayer) 450. — bequemer Nachw. v. Aceton (Oppenheimer) 888. — Best. d. Alkalien (Přibram u. Gregor) 793; von Bilirubin (Jolles) 780; d. Harnstoffs (Salaskin u. Zaleski) 573; d. Indikans (Bouma) 274; der reduzierenden Substanzen (Gregor) 231; des Zuckers (Pellet) 574; d. Zuckers nach d. Lehmann'schen Methode (Barth) 455. — Diazoreaktionen (Clemens) 1028. — Einwirkung d. H_2O_2 (Cotton) 722. — menschlicher, Analyse (Camerer u. Söldner) 495. — Nachweis von Acetessigs. (Arnold) 146; d. Albumosen (v. Aldor) 728; des Nukleoalbumins (Garnier und Michel) 633; von Urochlorals. (Vitali) 147. — Reduktionsvermögen (Hélier) 344. — Vork. v. Pentosen (Salkowski) 394.
Harnalbuminoide, klinische Best. (Denigès) 543.
Harnanalyse (Dieterich) 151; (Přibram u. Gregor) 793.
Harne, eiweifshaltige, Fehlerquelle bei Unters. (Deroide u. Oui) 570.
Harnsäure, Zers. u. Bildg. im Tierkörper (Wiener) 262.
Harnsäurebildung, Bedingungen (Weiss) 60.
Harnstoff, Best. im Harne (Salaskin und Zaleski) 573. — Einw. auf Acenaphtenchinon (Ampola u. Recchi) 339.
Harnstoffe, disubstituierte (Thiele u. Pickard) 909.
Harz aus Convolvulus althaeoides, Best. (Georgiàdès) 543.
Harzuntersuchungsmethoden, Verbesserung (Dieterich) 541. 542.
Haselnufsöl (Hanuš) 557.
Hederidin (Houdas) 210.
Hederin, Darst. (Houdas) 210.
Hederose (Houdas) 210.
Hefe, Anreicherung an Zymase (Albert) 915. — Best. d. Stärke (Bruylants und Druyts) 154. — Gewöhnung an d. Dextringärung (Effront) 500*. — hydrolysierende u. gärungserregende Wirkung (O'Sullivan) 130. — Reinzuchtsystem in Frankreich (Holm) 723. — Schicksal im Organismus (Skchiwan) 1031. — zugespitzte, Einfl. auf d. Gärung der Obst- u. Traubenweine (Müller-Thurgau) 916.
Hefen, Best. d. Stärke (Crispo) 852.
Hefeprefssaft, Buchner'scher (Wróblewski) 672. — Glykogenbildg. (Cremer) 447.
Heilquellen v. Lutraki (Dambergis) 568.

Helium, Stellung im periodischen System (Howe) 578.
Heliumgehalt in Cermineralien (Tschernik) 677.
Hemellithylsäure (Baeyer u. Villiger) 770.
Heptachlorketotetrahydrobenzol, physikalische Isomerie (Schaum) 580.
Heptadekylcarbaminsäuremethylester (Jeffreys) 364.
Heptane d. Grosny'schen Naphta (Charitschkow) 474.
Heptylamin (Clarke) 1101.
Heptylensäure (Wallach) 946.
Heptylensäureamid (Wallach) 946.
Heptylensäurenitril (Wallach) 947.
Heptylsäure (Worstall) 608.
Herbstkulturen auf Stoppelfeldern (Dehérain) 490.
Heroin, Giftigkeit (Harnack) 451. — Identitätsrkk. (Goldmann) 145. — Wirkung (Lewandowsky) 483.
Hessit (Hoffmann) 74; (Hillebrand) 842.
Heteroxanthin (Krüger u. Schmidt) 903.
Hexabrombenzol (Cohen u. Dakin) 648.
Hexabromdimethylacetylaceton (Boehm) 427.
Hexacetyldichrysarobin (Hesse) 999.
Hexacetylgossypetin (Perkin) 624.
Hexachlorketodihydrobenzol, physikalische Isomerie (Schaum) 580.
Hexachlortrichromylchlorid (Meyer u. Best) 1045.
Hexahydrodichlortoluol (Klages) 946.
Hexahydrocymol (Kondakow und Lutschinin) 1120.
Hexahydrotoluylsäure (Sernow) 100.
Hexahydroxydipyridyl (Sell u. Jackson) 120.
Hexahydroxylylsäure (Noyes) 387.
Hexamethylen (Young u. Fortey) 647.
Hexametylencarbonsäure (Howard u. Marckwald) 366.
Hexamethylendisulfid (Autenrieth u. Wolff) 35.
Hexamethylendisulfon (Autenrieth u. Wolff) 35.
Hexamethylentetramin, Darst. eines Nitrokörpers (Henning) 950*.
Hexamethylphloroglucin (Reisch) 760.
Hexamethyltetraaminotriphenylmethan (Möhlau u. Klopfer) 651.
Hexammoniak-Kadmiumchlorid, Dissociation (Lang u. Rigaut) 520. 643.
Hexanaphten (Markownikoff) 19.
Hexanaphtencarbonsäure, Struktur (Markownikoff) 425.
Hexanaphtenketon (Markownikoff) 19.
Hexaoxyanthrachinonsulfosäuren, Abspaltung v. Sulfogruppen (Farbenfabriken) 921*.
Hexosazone, neue, aus Glycerin u. Formaldehyd (Loew) 282.
Hexylensäurenitril (Wallach u. Rath) 947.
Himbeersäfte, gefälschte (Spaeth) 730.
Himbeersaft, Unters. (Spaeth) 571.
Histidin (Kossel u. Kutscher) 883.
Histon (Bang) 393; (Fleroff) 837. — von Leukocyten, Spaltungsprodd. (Lawrow) 884.
Hochöfen (Gewerkschaft Deutscher Kaiser) 464*. — doppelter Gichtverschlufs (Neumark) 497*.
Hohlglasgegenstände, Verzieren (Gruhl) 984*.
Holz, Behandlung mit Heifsluft (Haskin) 499*. — flüssige Destillationsprodukte (Bach) 502*. — Verkohlen (Aktienges. f. Trebertrocknung) 854*.
Holzintarsien, Imitation (Lubecius) 688*.
Holzmasse, Sortieren (Smith) 894*.
Holzteerkreosot (Kebler) 827.
Holzzellstoff, Ast- u. Knotenfänger (Dietrich) 279*.
Homoanissäurethioanilid (Gattermann) 192.
Homoasparagin (Schiff) 1103.
Homobrenzkatechin, Monomethyl-, bezw. Monoäthyläther (Kalle & Co.) 502*.
Homocamphoronsäure (Lapworth u. Chapman) 253. 1053.
Homocinchonin (Skraup) 778.
Homonataloin (Léger) 211.
Homopiperonylsäurenitril (Moureu) 620.
Homopiperylendicarbonsäure (Piccinini) 808.
Homoterpenylsäure (Wagner u. Brickner) 807.
Honiganalysen (Hoitsema) 794.
Huminsubstanzen, Konst. (André) 32.
Humus im Ackerboden (Wheeler, Sargent u. Hartwell) 1131.
Hydantoïne, aromatische (Frerichs und Beckurts) 420.
Hydracetylaceton (Claisen) 31.
Hydramin (A. u. L. Lumière u. Seyewetz) 275.
Hydramniosflüssigkeit (Panzer) 972.
Hydrastin, Best. (Rusting) 156.
Hydrastinhexajodid (Gordin u. Prescott) 122.
Hydrazin, Best. (Rimini) 455. — Einwrkg. auf Chlorstickstoff (Tanatar) 9. — freies (de Bruyn) 930.
Hydrazinhydrat, Verbb. mit Aldehyden u. Ketonen (Berend u. Herms) 379.
Hydrazinsalze, Isomerie (Ssabanejeff) 32.
Hydrazinsulfat, Oxydation (Ssabanejeff, Dshewachow, Efross, Ginsburg, Wlassow, Lemke u. Prosin) 33.
Hydrazone, neue gefärbte (Rougy) 202.
Hydrazoxime, Oxydation (Ponzio) 432. 433. 434.
Hydrierte Verbb., Einw. d. Hitze (Guareschi u. Grande) 440.
Hydrindamin, isomere Salze (Kipping) 252.
Hydroanemonin (Meyer) 780.
Hydrocellulose (Bumcke u. Wolffenstein) 752.
Hydrochinon (Gurewitsch) 757. — Verb.

mit Phenylendiamin (A. u. L. Lumière u. Seyewetz) 275.
Hydrochinonbisdiphenylmethan (Möhlau u. Klopfer) 650.
Hydrochlorcinchonin (v. Arlt) 772.
Hydrocinchonin (Skraup) 778.
Hydrocinnamylidenmalonsäure (Thiele u. Meisenheimer) 54.
Hydrocumarin, Krystallform (Mügge, Bömer u. Sommerfeldt) 246.
Hydrocumarsäure, Krystallform (Mügge, Bömer u. Sommerfeldt) 246.
Hydrographitsäure (Staudenmaier) 1041.
Hydronaphtochinondiphenylmethan (Möhlau u. Klopfer) 650.
Hydroresorcine, Leitfähigkeit (v. Schilling und Vorländer) 601. — Überführung in Glutarss. (Vorländer u. Kohlmann) 288.
Hydroschweflige Säure (Nabl) 819.
Hydrosulfamin, Derivv. (Busch) 376.
Hydroxamsäuren, Umlagerung (Thiele u. Pickard) 909.
Hydroximsäurechloride (Werner u. Bloch) 380.
Hydroxybenzodiphenylfurfuran (Japp und Meldrum) 250.
Hydroxycaffeïn (Fischer u. Ach) 423.
Hydroxydihydrociscampholytische Säure (Noyes) 772.
Hydroxyisoamylisobuttersäure (Auden, Perkin jr. u. Rose) 254. 835.
Hydroxylamin (Tanatar) 8. — molybdänsaures (Kohlschütter u. Hofmann) 413. — Nachweis (Bamberger) 199. — oxydierende Wirkung (Marino) 8. — uransaures (Kohlschütter u. Hofmann) 413. — Verbindung mit Nickelsulfat (Uhlenhuth) 414.
Hydroxylaminarseniat (Kohlschütter und Hofmann) 413.
Hydroxylamine, alkylierte (Dunstan und Goulding) 1024; Bildung (Dunstan und Goulding) 101.
Hydroxylaminphosphat (Kohlschütter und Hofmann) 413.
Hydroxylaminsalze, Isomerie (Ssabanejeff) 32.
Hydroxylaminverbidungen, unorgan. (Kohlschütter u. Hofmann) 412.
Hydroxyphenylessigsäure (Perkin u. Newbury) 259.
Hydrozimmthydroxamsäure (Thiele und Pickard) 910.
Hygrol (Lottermoser) 15.
Hylotrop-isomere Körperformen (Schaum) 578.
Hyoscin (Hesse) 992.
Hyoscyamin (Hesse) 992.
Hypochlorit, Bildung (Förster) 1009. 1010; (Müller) 1009.
Hypoleukocytose (Stassano) 1029.
Hyposulfite, Gebrauch zur Titration (Gerland) 140.
Imide zweibasischer Säuren, Einwrkg. v. Methylalkohol (Hoogewerff u. Van Dorp) 864.
Imidomalonester (Hessler) 705.
Imidooxalester (Anschütz u. Stiepel) 108.
Iminomethyluracil (Gabriel und Colman) 1104.
Iminophenylcarbaminsäureester (Stieglitz u. Mac Kee) 111.
Iminotriacetonamin (Pauly u. Rossbach) 368.
Immunisierung durch lösliche arsenige Säure (Besredka) 451.
Immunität (Emmerich und Loew) 135. — Studium (Danysz) 625.
Immunproteïdin (Emmerich u. Loew) 135.
Immunserum (Morgenroth) 1059.
Imprägnierkesselanlage (Bleibinhaus und Pettendorfer) 499*.
Indazol (Bamberger) 197.
Indazoldiazohydroxyd (Bamberger) 196.
Indazoltriazolen (Bamberger) 196.
Indazolylazodimethylanilin (Bamberger) 197.
Indazolylazonaphtol (Bamberger) 197.
Indazolylazonaphtolanhydrid (Bamberger 199.
Indigo, Neuerungen in d. Analyse (Clauser) 978. — Synthese (Voswinkel) 481.
Indigofärben, Gebrauch v. Natriumhydrosulfit (Grofsmann) 236. 237.
Indigoküpen (Binz) 235.
Indigotrisulfosaure Salze (Hönig) 1052; zur Best. d. Salpeters. (Hönig) 1032.
Indikan d. Harns, Best. nach Wang-Obermayer (Bouma) 274. — Vork. im Chlorophyllkorn d. Indikanpflanzen (Molisch) 482.
Indikatoren für d. Alkalimetrie (Glaser) 272.
Indol, Fütterungsverss. (Wang) 394. — Nachw. (Hesse) 994.
Indolbasen, neue Rkk. (Gnezda) 320.
Indolderivate, Darst. aus Nitrophenylhydrazonen (Hyde) 202.
Indole, Einw. v. Diazoessigester (Piccinini) 425; d. Jodalkyle (Plancher u. Bettinelli) 436.
Indophenazin (Marchlewski) 1118.
Indulinfarbstoffe, elektrolytische Darstell. (Szarvazy) 1113.
Infektionskrankheiten, Heilung (Emmerich u. Loew) 135.
Ingwer (Buchwald) 404.
Invertin (Osborne) 216; (Wróblewski) 673.
Invertzucker, Bestimm. neben Rohrzucker (Jessen-Hansen) 574.
Ionengeschwindigkeiten (Masson) 513.
Ionisationskoeffizienten, Prüfung (Archibald) 7. 511. 578.
Ionisierendes Lösungsmittel (Walden) 1089.
Iridium, Reinigung (Leidié) 471. 607. — Trennung v. Gold (Vanino u. Seemann) 320.

Isatin (Marchlewski u. Radcliffe) 308. — Absorptionsspektrum (Hartley u. Dobbie) 83. — Tautomeriefrage (Marchlewski) 1118.
Isatosäure (Erdmann) 665.
Isatosäuredimethylester (Erdmann) 666.
Isatosäuremethylester (Erdmann) 666.
Isoamylaceton (Auden, Perkin jr. u. Rose) 834.
Isoamylalkohol, Natriumverbb. (Bischoff) 361.
Isoamylbernsteinsäure (Lawrence) 254.
Isoamylcitrakonsäureanhydrid (Lawrence) 255.
Isoamylcrotonsäure (Auden, Perkin jr. u. Rose) 254.
Isoamylhydroxybuttersäure (Auden, Perkin jr. u. Rose) 254. 835.
Isoamylhydroxycyanbuttersäureester (Auden, Perkin jr. u. Rose) 834.
Isoamylkrotonsäure (Auden, Perkin jr. u. Rose) 835.
Isoamylmalonsäureäthylester (Fournier) 22.
Isoamylphenol (Meissel) 757.
*Isoamylpipekolin (Hohenemser u. Wolffenstein) 776.
Isoamylpiperidin (Auerbach und Wolffenstein) 775.
Isoamylthiolcarbamat (Wheeler u. Barnes) 619.
Isoapiol (Pond, Maxwell u. Norman) 1117.
Isoapocinchonin (Skraup) 778.
Isobenzil, Krystallform (Bowman) 415.
Isobenzyl (Nef) 984.
Isoborneol (Wagner u. Brickner) 806.
Isobornylchlorid (Wagner u. Brickner) 806.
Isobornyljodid (Wagner u. Brickner) 807.
Isobutan, spez. Wärme (Daniel u. Pierron) 820.
Isobuttersäure (Markownikoff) 180. — Bromester, Einw. v. CH_3ONa (Bischoff) 247. — K. (Billitzer) 821.
Isobutyläthoxybenzimidazol (Cohn) 711.
Isobutylalkohol, Einw. auf sein Natriumderiv. (Guerbet) 20.
Isobutylbromid, Einw. v. Brom (Mouneyrat) 475. 820.
Isobutylenbromid (Mouneyrat) 475.
Isobutylessigsäure (Auden, Perkin jr. und Rose) 835.
Isobutylpropyläthylamin (Le Bel) 902.
Isobutylpropylamin (Le Bel) 902.
Isobutylthiolcarbamat (Wheeler u. Barnes) 619.
Isobutylthioncarbamat (Wheeler u. Barnes) 619.
Isobutyraldazin, Chlorhydrat, Krystallform (Munteanu-Murgoci) 414.
Isobutyraldehyd, Einw. von Cyankalium (Claisen) 31. — Kondensationsprod. mit Benzaldehyd (Stritar) 761.
Isobutyraldolcyanhydrin, Krystallform Munteanu-Murgoci) 414.
Isocamphenilonoxim (Jagelki) 802.
Isocamphoronsäure, Konst. (Perkin jr. u. Thorpe) 833.
Isocaprylalkohol, Natriumverbb. (Bischoff) 361.
Isocinchonin (v. Arlt) 773; (Skraup) 778.
Isodiphenyloxäthylamin (Erlenmeyer jr.) 296. 298. — Trennung in optisch aktive Komponenten (Erlenmeyer jr.) 784.
Isoeugenol (Pond, Maxwell und Norman) 1118. — monomolekulare Säurederivv. (Merck) 927*.
Isogeraniolen, erschöpfende Bromierung (Baeyer und Villiger) 769. — Umwandlung in Trimethylbenzolderivv. (Baeyer u. Villiger) 769.
Isoheptan (Charitschkow) 474.
Isohydrobenzoïn (Erlenmeyer jr.) 296.
Isokrotonsäure (Fichter u. Krafft) 1017.
Isolariciresinol (Bamberger u. Landsiedl) 881.
Isolariciresinoldimethyläther (Bamberger u. Landsiedl) 881.
Isolauronolaldehyd (Blanc) 830.
Isolauronolaldehydsemicarbazon (Blanc) 830.
Isolauronolaldehydsemioxamazon (Blanc) 830.
Isolauronolsäure (Blanc) 829. — Methylketonderiv. (Blanc) 831.
Isolauronolsäureamid (Blanc) 831.
Isolauronolsäureanhydrid (Blanc) 831.
Isolauronolsäureanilid (Blanc) 831.
Isolauronolsäureester (Blanc) 831.
Isolauronolsäurehydrazid (Blanc) 831.
Isolauronolsäurenaphtalid (Blanc) 831.
Isolauronolsäurenitril (Blanc) 831.
Isolauronolsäuretoluid (Blanc) 831.
Isolauronolylacetat (Blanc) 831.
Isolauronolylalkohol (Blanc) 831.
Isolauronolylcyanid (Blanc) 831.
Isolauronolylessigsäureäthylester (Bl 831.
Isolauronsäureoxim (Blanc) 873.
Isolauronylchlorid (Blanc) 831.
Isolauronylnaphtocinchoninsäure (Bl 830.
Isolierstoff (Wunner) 599*.
Isolupetid (Marcuse u. Wolffenstein) 7
Isomaltose (Pottevin) 1023.
Isomerie, optische (Andreocci) 510.
Isomorphe Mischungen v. Verbb. mit o ner Kette (Bruni u. Gorni) 329.
Isonaphtazarin (Zincke u. Ossenbeck)
Isonitramine, Einw. v. Zinkäthyl (Hant 303.
Isonitril (Caro) 190.
Isonitrosoäthylheptadecylketon (Ponzio de Gaspari) 525.
Isonitrosoäthylpentadecylketon (Ponzio de Gaspari) 525.
Isonitrosoglutakonsäureester (Henrich) 7

sooxydimethylharnsäure, Krystallform (Tietze) 583.
sopentan, thermische Eigenschaften (Young) 242.
sophtalsäure (Graebe u. Buenzod) 373.
sopinoldibromid (Wallach, Stiehl u. Sieverts) 113.
sopropylalkohol (Berthelot) 802.
sopropylthiolcarbamat (Wheeler u. Barnes) 619.
sopyrazolderivate, Darst. aus [b. Anilinazo-]diacetbernsteinsäureester (Bülow u. Schlesinger) 1111.
sorhodanacetyläthylurethan (Frerichs) 286.
sorhodanacetylamylurethan (Frerichs) 287.
sorhodanatopentamminsalze (Werner) 987.
sorosindulin (Kehrmann u. Filatoff) 913.
sosaccharinsäure (v. Faber und Tollens) 901; (Lean) 1110.
sosantonige Säure, Spaltung (Andreocci u. Alessandrello) 126. 528.
sovalerianessigsäureanhydrid (Béhal) 1047.
sovaleriansäure, Bromester, Einw. von CH_3ONa (Bischoff) 247. — K. (Billitzer) 821.
sovalerylpiperidin (Auerbach u. Wolffenstein) 775.
takonestersäuren (Stobbe) 612.
takonsäure, Synthese (Garzarolli-Thurnlackh) 750.
takonsäuren, disubstituierte (Stobbe) 611.

adeïtgesteine aus Birma (Kremer) 680.
adeïtit aus Piemont (Mrazac) 269.
asminblütenöl, ätherisches (Hesse) 994.
asmon (Hesse) 994.
asmonoxim (Hesse) 994.
asmonsemicarbazon (Hesse) 994.
od, Best. (Blum) 672; Best. in Gemengen (Bougault) 348; im Harn (Rösel) 681. — elektrolytische Trennung (Specketer) 680. — in d. Fumarolenprodd. d. Vesuveruption von 1895 (Matteucci) 491. — Molekulargewicht (Oddo und Serra) 1092. — Nachw. in d. Luft (Gautier) 141; in organ. Substanzen (Bourcet) 227. — Trennung u. Best. (Meyer) 226. — Vork. in Algen u. Schwefelbakterien (Gautier) 482.
odacetophenon (Nef) 936.
odäthenylnaphtylendiamin (Meldola und Phillips) 1054.
odallylen (Nef) 937.
odanissäurethioanilid (Gattermann) 193.
odbromacetanilid (Wheeler u. Valentine) 1050.
odbromanilin (Wheeler u. Valentine) 1049.
odindazol (Bamberger) 197.
odmethylcinchotin (v. Arlt) 778.
odmonochlorid (Oddo u. Serra) 1092.
odole, Resorption (Rösel) 681.
odoleiweifs, Resorption (Rösel) 681.
odphenylacetylen (Nef) 936.
Jodphenylacetylenanilid (Nef) 936.
Jodpropiolsäure (Nef) 938.
Jodsäure (Rosenheim u. Liebknecht) 580.
Jodstickstoff, Zus. (Norris u. Franklin) 171.
Jodtribromanilin (Wheeler und Valentine) 1050.
Jodtrichlorid (Oddo u. Serra) 1092.
Jodvasogen (Rusting) 532.
Jodverbindungen, Farbe (Kastle) 8.
Jodwasserstoff, Bildg. u. Zers. (Bodenstein) 331.
Jodzimmtsäure (Ortoleva) 527.
Johannisbrotsamen, Keimung (Bourquelot u. Hérissey) 1002.
Jonen, erschöpfende Bromierung (Baeyer u. Villiger) 769. — Umwandlung in Trimethylnaphtalin (Baeyer u. Villiger) 770.
Jononverfahren, Wirkg. v. Chlorkalklsgg. (Ziegler) 1118.

Kadmium, Ammoniumdoppelphosphat (Austin) 1032. — Doppelphosphate mit Ammonium (Austin) 791. — Trennung v. Cu (Bornemann) 403.
Kadmiumbromid, freie Energie (Weber) 696.
Kadmiumchlorid, freie Energie (Weber) 695. — Krystallform (Mügge, Bömer u. Sommerfeldt) 246.
Kälteerzeugung durch Verdunstung (Brunn) 551*.
Kälteerzeugungsvorrichtung (d'Jory) 736*.
Käse, Anteil d. Milchsäurebakterien an d. Reifung (Weigmann) 724. — Edamer Reifungsprozefs (Boekhout u. de Vries) 135. — Reifung (Laxa) 1128.
Kaffee (Zammit) 219; (Warnier) 564; (Warmier) 969.
Kakaobutter (Lewkowitsch) 849. — Unters. (Ruffin) 977.
Kakodylate, Nachw. u. Best. (Imbert und Astruk) 1038.
Kalanderwalzen, Führungsarme (Brookes) 894*.
Kali, Best. im Hawaiiboden (Maxwell) 65.
Kaliapparat, neuer 452.
Kalium, Best. (Bonjean) 452; als Kaliumplatinchlorid (Bolm) 495. — Hydrosulfide, Sulfide und Polysulfide (Bloxam) 173. — thermische Deformation d. krystallisierten Sulfats (Tutton) 783. — Verb. mit Hg (Maey) 6.
Kaliumcarbonatlaugen, Verwertung (Glaubitz) 497*.
Kaliumchlorat, Explodierbarkeit (de Bruyn) 358.
Kaliumcyanid als Kondensationsmittel (Smith) 1027.
Kaliumdifluordithionate (Weinland u. Alfa) 172.
Kaliumdifluortellurat (Weinland und Alfa) 172.

Kaliumferricyanid, Bildg. (Locke u. Edwards) 12.
Kaliumferrosulfat, Hydrat (Küster u. Thiel) 517.
Kaliumnitrat, Zerfließen (Kortright) 414.
Kaliumnitrit, geschmolzenes, Lichterscheinungen durch Einw. gewisser Ammoniaksalze (Tommasi) 84.
Kaliumnitritlösungen, Zersetzlichkeit (Russwurm) 627.
Kaliumplatooxalonitrit (Vèzes u. Goguel) 17.
Kaliumquecksilberjodid, Einw. v. W. (François) 175.
Kaliumrutheniumnitrit (Brizard) 472.
Kalk, Best. im Hawaiiboden (Maxwell) 65. — kohlensaurer, Best. in Mergeln (Noll) 683. — Löslichkeit in W. (Weisberg) 641. — Ofen zum Brennen (Runge) 984*.
Kalkofen (Behrends) 815*.
Kalksandsteine, Darst. (Broël) 815*.
Kalksandziegel (Kleber) 814*.
Kalksilikate, Löslichkeit in Zuckerlsgg. (Andrlik) 460.
Kalkthongranat, Pseudomorphosen nach Vesuvian (v. Jeremejeff) 675.
Kalunopoeder (Thomas) 219.
Kantenelektroden (Kellner) 799*.
Kaolin (Kovár) 679.
Kapillaranalyse (Goppelsroeder) 138.
Kapuzinerkressenöl (Beijerinck) 259.
Karamel, Best. (Stolle) 1099.
Karamelkörper (Stolle) 1021.
Karburator (Clausen u. Krüger) 855.
Karburierapparate (Doré & Co.) 854*.
Karnallit, Gleichgewichtsverhältnisse (Van't Hoff u. Meyerhoffer) 1003.
Kartoffeln, Düngungsverss. (Sjollema) 68.
Kartoffelpflanze, Einfl. d. Wassergehalts u. Nährstoffreichtum d. Bodens (Wilms) 628.
Kartoffelstärke, geruchlose lösliche (Siemens & Halske) 892*.
Kaseon (Wintgen) 1130.
Kassiterit, künstl. Bildg. (Vogt) 73.
Katschamak (Zega u. Majstorović) 319.
Kautschuk, Aufarbeitung (Zingler) 856*. — Best. d. Schwefels (Herting) 885.
Kautschukwaren, analytische Unters. (Henriques) 634.
Keramik (Granger) 635.
Keramische Massen, Darst. (Schirm und Lessing) 599*.
Keratin, optischkrystallographische Unterss. (Panebianco) 415.
Kesselspeisewasser, Weichmachen (Giorgis u. Feliciani) 458.
Ketocumaran, Darst. (Friedländer) 306.
Ketocumarancarbonsäure (Friedländer) 306.
Ketocumarancarbonsäureester (Friedländer) 306.
Ketoenolbenzalbisacetylaceton (Schiff) 965.
Ketoester (Kohler u. Mac Donald) 720.
Ketone, aromatische, krystallographische Unters. (Meigen) 112. — kondensierende Wrkg. d. Cyankaliums (Claisen) 30. — Nachw. u. Abscheidung (Bamberger) 200. — Umwandlung in Diketone (Ponzio u. de Gaspari) 524. — ungesättigte Dicarbonss. (Stobbe) 611; Einw. von Natriummethylat (Pond, Maxwell und Norman) 1117.
Ketonrest, Verh. (Klages u. Lickroth) 94.
Ketonsäure $(CH_3)_3.C.CO.COOH$. (Carlinfanti) 418.
Ketonsäuren, Leitfähigkeit (v. Schilling u. Vorländer) 601. — Synthese (Blaise) 417.
Ketooxylakton (Francesconi) 995.
Ketopenten (Meiser) 367.
Ketopentenpinakon (Meiser) 367.
Ketopentenpinakonanhydrid (Meiser) 367.
Ketopseudonitrol (Ponzio) 33. 419.
Ketosäuren, Merkaptole und Disulfone (Posner) 1055.
Ketosantorsäure (Francesconi) 996.
Ketosulfone (Kohler u. Mac Donald) 719.
Ketoverbindungen, Kondensation mit Äthylsalzen d. Säuren aus d. Acetylenreihe (Ruhemann u. Cunnington) 248. 608.
Keupermergel, Analyse (Wülfing) 683.
Kieselfluorwasserstoffsäure als Antiseptikum (Bruel Söhne) 1071.
Kieswaschmaschinen (Martini) 812*.
Kind, neugeborenes, Mineralbestandteile (Hugounenq) 214.
Kinderspielservice, gesundheitsschädlich (Gärtner) 969.
Kirschlorbeerwasser, Zers. (Van Itallie) 533.
Klärbeckenschlamm zu Frankfurt a. M. (Bechhold) 726.
Klärverfahren (Wagnitz) 79*.
Kleien, Nachw. v. Holzmehl (Le Roy) 454.
Knallgas, allmähliche Vereinigung (Bodenstein) 743.
Knochenaschen, Fluorfrage (Harms) 884.
Knochensuperphosphat, Nachw. von betrügerischen Zusätzen (Lasne) 973.
Knorpel vom Haifisch, Zus. (v. Bunge) 83.
Kobalt, Atomgew. (Richards u. Baxter) 606. 1045. — Trennung v. Nickel (Coehn u. Salomon) 80*.
Kobaltammoniakverbindungen, komplexe (Werner, Steinitzer u. Rücker) 517.
Kobaltgänge, goldhaltige in Transvaal (Oehmichen) 788.
Kobaltiacetylacetonat (Urbain u. Debierne) 525.
Kobaltoxyde, wasserhaltige (Hartley) 1094.
Körnige Stoffe, Vorrichtung zum Sichten (Winkler) 811*.
Kognak, Anw. v. Stärckezucker (Omeis) 732.
Kohle, Best. d. Schwefels (Herting) 885. — in Stücken aus Holz, Holzabfällen, Torf od. dgl. (v. Heidenstam) 855*. — Trennen vom Waschw. (Elliot) 983*. — Vorgang bei d. Verbrennung (Dixon)

86. — Zerkleinern, Sortieren u. Einsacken (Alriq) 600*.
Kohlehydrate, Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd (Morell u. Crofts) 618.
Kohlen für elektrische Zwecke, Darst. (Chem. Thermo-Industrie) 79*. — fossile, Best. d. Gesamtschwefels (Antony und Lucchesi) 458.
Kohlenoxyd, Best. durch Verbrennung (Dennis u. Hopkins) 139. — Zers in Ggw. v. Metalloxyden (Boudouard) 10. 244. 516.
Kohlenoxydblut, Einfl. v. Schwefelwasserstoff (Salkowski) 263. — Nachw. (Ipsen; Wachholz) 889.
Kohlenoxydgas, elektromotorische Wirksamkeit (Hoeper) 3.
Kohlensäure, Best. (Benedict u. Tower) 139; (Schenke) 494; (Schaller) 897; in Ammoniakwässern (Chevalet) 847. — Darst. (Elworthy) 1074*. — gebundene, in d. Ackererde, Best. (Schütte) 682; Best. (Baumert u. Holdefleiss) 148; (Woy) 847. — Zers. in Ggw. von Kohlenstoff (Boudouard 10. 244. 516.
Kohlenstaub, Zurückhaltung (Gewerkschaft Roddergrube etc.) 736*.
Kohlenstoff, Best. in Stahl (Spüller) 143; in Stahl und Eisen (Dougherty) 846; in stickstoffhaltigen Substanzen (Tower) 452. — Verbrennung in einem Platintiegel (Shimer) 458.
Kohlentürme, Lockerungsvorrichtung (Waldhausen) 812*.
Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (Wagner und Brickner) 807.— $C_{14}H_{18}$, Kp_{40}. (Blanc) 872.
Kohlenwasserstoffe, aromatische, höhere (Thiele) 43; Wrkg. d. Eisenchlorids und — bromids (Thomas) 287. — Einw. von Chlorschwefel (Cohen u. Skirrow) 648. — gesättigte, Verhältnis d. spez. Wärmen (Daniel u. Pierron) 820.
Koks, Best. d. Schwefels (Herting) 885. — Kühlraum zum trocknen Abkühlen (v. Arnim'sche Steinkohlenwerke) 160*.
Kokskohlen-, Schleuder- u. Prefsmaschine (Nicke) 160*.
Koksofen (Festner u. Hoffmann) 854*.
Koksofenbeschickungsmaschinen (Sächs. Maschinenfab.) 855*.
Kolben für d. Vakuumdestillation (Wogrinz) 161.
Kolloidale, Metalllsgg. Stoeckl u. Vanino) 956. — Salze als Membranbildner beim Färbeprozeſs (Krafft) 169. — Salzlsgg., Krystallisationsbedingungen (Krafft) 168. — Salzlsgg., Sieden (Krafft) 168.
Kolophonium, Zus. (Henriques) 151.
Kondensationstürme, Füllung (Fab. feuerfester u. säurefester Prodd.) 735*.
Kondensationsturm (Walter) 551*.
Kondensator für Destillierblasen (Honzig u. Fleischer) 78*.
Konservieren v. Eiern (Reinhardt) 1007*. — v. Fleisch u. Fisch mit Salzen (Petterson) 1031.
Konservierungsmittel für Fleisch u. Fleischwaren (Polenske) 401.
Konservierungsmittel, neue, für Nahrungsmittel (Kayser) 1031.
Konzentrationsketten (Salvadori) 509.
Kopierverfahren (Frydmane) 893*.
Korallen, Farbstoff (Liversidge) 483.
Korkbohrer-Sehärfer (Lenz) 737.
Korund (Lewis) 74. — Bildg. (Pratt) 809.
Kosin, amorphes (Kondakow u. Schatz) 918. — krystallinisches (Kondakow u. Schatz) 918.
Kosotoxin (Kondakow u. Schatz) 918.
Kottonöl (Raikow) 1069.
Kovolume (Biltz) 243.
Kreatin, physiol. Wrkg. (Mallet) 563.
Kreatinin, physiol. Wrkg. (Mallet) 563.
Kreosol (Kebler) 827.
Kreosot (Kebler) 827.
Kresegol (Gautrelet) 396.
Kresol (Klages) 946. — synth. Kalle (Reinhardt) 1131.
Kresoläthyläther, Thioanilid (Gattermann) 192.
Kresole, Giftigkcit (Hammerl) 968. — Verh. gg. Brom (Dits u. Cedivoda) 849.
Kresolglucosid (Ryan) 1124.
Kresse, fettes Öl (Gadamer) 669.
Kressenalkaloide (Gadamer) 719.
Kressenöle, ätherische (Gadamer) 993.
Kresyläthylcarbonat (Morel) 825.
Kresylguajakylcarbonat (Morel) 826.
Kryohydrate, Anw. (Ponsot) 358.
Kryoskopische Messungen (Ponsot) 693; v. Herrn Raoult (Raoult) 358.
Kryoskopisches Verh. v. Substanzen, die eine ähnliche Konst. wie das Lösungsmittel besitzen (Garelli u. Calzolari) 330. 512. 953. 1087.
Krypton, Stellung im periodischen System (Howe) 578.
Krystalle, fl. (Schenk) 4. — Symmetrie (Beckencamp) 1062. — Trennung rechts- u. linksdrehender (Kreider) 782. — Wachstum (Kreider) 782.
Krystalleisherstellung (Boes) 78*.
Krystallisationsgeschwindigkeit (Tammann) 5.
Kühlkörper (Dames) 464*.
Kühlräume, Eisauflagerboden (Buchholz) 736*.
Kühlraum (Sackhoff) 736*.
Kühlverfahren (Timar) 1040*.
Kühlwand mit Einsatz (v. d. Poppenburg) 78*.
Kümmelöl (Schimmel u. Co.) 880.
Kunstbutter, Darst. (Schmidt) 240*.
Kunststein (Hecht) 1004*.
Kunstweine, Kenntlichmachung (Bertschinger u. Holzmann) 544.

Kupfer, Einw. v PH_3 (Rubenovitsch) 176.
Kupfer, Fällung durch Zink (Shengle u. u. Smith) 885. — Löslichkeit in Galatinelsg (Lidow) 471. — bei niederer Temperatur reduziertes (Colson) 176. — Trennung v. Cd (Bornemann) 403. — Verbindungswärme mit Zink (Baker) 1090.
Kupfercyanacetessigester (Kohler) 363.
Kupferglanz, Pseudomorphosen nach Kupferkies (v. Jeremejeff) 676.
Kupferhypophosphit, Zers. durch gefälltes Palladium (Engel) 819.
Kupferkalkbrühe (Hollrung) 628.
Kupferoxalat, Anw. zur Kupfer-Kadmiumtrennung (Bornemann) 403.
Kupferoxyd, Wrkg. d. Phosphorwasserstoffs (Rubénovitsch) 555.
Kupferoxydalkalitartrate (Bullnheimer u. Seitz) 702.
Kupfersalze, Einw. v. Brom (Vitali) 990.
Kupfersulfat, Best. in d. antiphylloxerischen Mischungen (Scarlata) 140.
Kupfersulfophosphid (Ferrand) 333.
Kupolofen mit Ölfeuerung (Faber) 597*.
Kussin (Kondakow u. Schatz) 918.
Kusso, Unters. d. Bestandteile (Kondakow) 918.

Laben (Georgiadès) 63.
Labenzym, Antikörper (Morgenroth) 1059.
Laboratorium d. Marine in Amsterdam, Thätigkeit (Thomas) 219.
Laboratoriumsapparate (Kaehler u. Martini) 506. 577; 1083.
Lachsmilch, Nukleïns. (Schmiedeberg) 721.
Lack aus Kautschuk u. Rhus vernicifera (Rhus Comp.) 827*.
Lackbeize, Darst. (Zonca u. Co.) 550*.
Ladanum, Analyse (Dieterich) 541.
Ladnjatscha (Zega u. Majstorovic) 319.
Lävopimarsäure (Tschirch u. Knitl) 315.
Lävulinsäure, neue Synthesen (Blaise) 418.
Lävulinsäureäthylester (Blaise) 418.
Lävulinsäure (Posner) 1056.
Laktase (Dienert) 346. — d. Pankreas (Weinland) 1002.
Laktone, Einw. v. Ammoniak (Meyer) 862.
Laktylamidophenoxylacetamid, Darst. (Aktienges. f. Anilinfab.) 462*.
Laktophenin (Cohn) 960.
Langsiebpapiermaschinen (Schmid) 894*.
Lanthanhyperoxyd (Melikoff u. Pissarjewsky) 174.
Lapodin (Hesse) 998.
Lariciresinol (Bamberger u. Landsiedl) 779. — Isomerisation (Bamberger u. Landsiedl) 881.
Laugetrommel (Recht) 598*.
Laurinsäure, physik. Konstante (Schley) 21.
Lebensmitteluntersuchungen im Kanton St. Gallen (Ambühl) 970.
Leber, Oxydationsfermente (Jacoby) 559.
— durch Säure in Zucker umwandelbare Substanzen (Seegen) 58.
Lecanorsäure (Zopf) 56.
Lecithin (Marchlewski) 588. — Darst. (Zuelzer) 59.
Leder, Analyse (Fahrion) 157. — Behandlung mit Alaun (Bach) 499*. — Darst. eines glänzenden Antrichs (The Velocil Comp.) 896*. — Unters. (Palmer u. Willenz) 852.
Lederartige Substanz aus Holz (Wittkowsky) 500*.
Leguminosen Stickstoffernährung (Lutoslawski) 1127.
Leichenalkaloid, dem Aconitin ähnliches (Mecke) 256.
Leim, Analyse (Fahrion) 157.
Leinsame (Herzog) 670.
Leitfähigkeit (Van't Hoff) 409. — v. nichtwässerigen Lsgg. (Lincoln) 1011.
Leitungsdrähte bei Primär- u. Sekundärelementen (Schneevogl) 799*.
Leitungsvermögen d. Lsgg. v. Kalium-Magnesiumsulfat in W. (Mac Kay) 690.
Leitungswasser, Belebung durch Kohlens. (Rühl) 500*. 1006*.
Leitvermögen, elektrisches, v. Alkalichloriden u. -nitraten (Kohlrausch u. Maltby) 465.
Leken (Kraemer u. Spielker) 1138.
Lemonal (Stiehl) 207. — aus d. ätherischen Öl v. Lippia citriodora (Barbier) 341.
Lemongrasölaldehyde, drei (Stiehl) 207.
Lepidolith, Verarbeitung (Formánek) 11.
Leuchtgas, Best. d. Benzoldampfes (Pfeiffer) 976.
Leukocyten, baktericide Stoffe (Schattenfroh) 136. — Zerfall (Stassano) 1029.
Leukocythämie (Bottazzi u. Cappelli) 589.
Leucophönicit (Penfield u. Warren) 1137.
Leukothionol (Vidal) 549*.
Leukothionolin (Vidal) 549*.
Leverrierit, Zus. u. optische Eigenschaften (Termier) 843.
Lichesterinsäure (Zopf) 56.
Licht, Einfl. auf allotrope Umwandlungen (Roloff) 241.
Lichtdurchlässigkeit verschiedener Lsgg. (Spring) 83. 241.
Lichtenergien, Beziehungen zu d. chem. Energien (Berthelot) 243.
Limonaden, champagnisierte (Frehse) 969.
Limonen (Kremers u. Hendricks) 126; (Parry) 442; (Schimmel und Co.) 860.
Linalool (Stephan) 667. — Isomerisation (Charabot) 206.
Links-Benzylidencampher, enantiomorphe Struktur (Minguin) 116.
Linsen, Wertbest. (Süss) 457.
Liparit (Milch) 789.
Lipogenin (Kromer) 532. 589.
Lithium, Verb. mit Hg (Maey) 6. — Verbreitung im Pflanzenreiche (Tschermak) 1127.

Lithiumarsenid (Lebeau) 333.
Lithographische Laviertusche (Burger) 501*.
Lobarsäure (Zopf) 56.
Löffelkrautspiritus (Gadamer) 532.
Löslichkeitskoeffizienten von Fll., Best. (Aignan u. Dugas) 954.
Lösungen, Beurteilung d. Sättigung (Dawson u. Williams) 692. — feste (Bruni u. Gorni) 4; (Bruni) 1088. — Gehaltsbest. mittels Refraktion (Sundwik) 740. — gesättigte, Darst. (Van't Hoff) 409. — nicht wässerige, Verh. verschiedener Verbb. (Eidmann) 1014. — wss., von Doppelsalzen (Jones u. Ota) 353.
Lösungsvorgang, Rolle der Medien (Brühl) 745. 956.
Lösungswärme (Van Laar) 7; v. Salzen (Galitzki) 469.
Lokri, Cortex (Van den Drießen Mareeuw) 589.
Boranskit (Melnikow) 675; (Nikolajew) 785.
Lotus corniculatus (d'Ancona) 590.
Lüftungseinrichtung (Dankworth) 78*.
Luft, fl. (Müller) 548; (Ges. für Linde's Eismaschinen) 1065; spez. Gew. (Ladenburg und Krügel) 2. — Die neuen Bestandteile (Piccini) 411. — Verfahren zur Erhitzung (Niewerth jr.) 159*. — in Zimmern, Kohlensäureverunreinigung durch Petroleumöfen (Babucke) 968.
Luftgas, Bereitung (Van Vriesland) 854*.
Luteolin (Perkin u. Newbury) 258.
Lutidindicarbonsäureester (Guareschi und Grande) 440.
Lutidinmonocarbonsäureester (Guareschi u. Grande) 440.
Lutraquellen (Dambergis) 568.
Lutter, gleichmäßige Verteilung (Ilges) 892*.

Mageninhalt, Best. d. Salzs. (Siringo) 538.
Magnesium, Best. in Aschen (Haywood) 348. — Einw. auf seine Salzlsgg. (Tommasi) 1094; auf Wasser (Bryant) 1094. — volumetrische Methode (Meade) 631. — Wrkg. auf seine Salzlsgg. (Lemoine) 516. 819.
Magnesiumammoniumsesquicarbonat (Engel) 986.
Magnesiumbromid, Elektrolyse (Sarghel) 642.
Magnesiumcarbonat, wasserfreies (Engel) 985.
Magnesiumplatincyanür + 1 Glycerin + $5H_2O$, Krystallform (Reuter) 178.
Magnetische Eigenschaften d. Elemente. (Meyer) 740. — Trennung v. unmagnetischen Stoffen (Heberle) 597*.
Magnetit, Lager im Kontakt mit d. Granit. (Lacroix) 221.
Mais als Volksnahrung (Zega u. Majstorović) 317.
Maischeentschaler (Beck) 1075*.
Maischbottich (Beck) 1075*.
Maiskorn, chem. Zus. (Hopkins) 1134.
Maisöl (Archbutt) 234.
Malachit, Vork. v. Jod (Autenrieth; Ochsenius) 567.
Malariaparasit, Wrkg. d. Chinins (Lomonaco u. Panichi) 624.
Maleïnphenylamidsäure, Methylester (Hoogewerff u. Van Dorp) 865.
Malereien, Einbrennen in Glas (Schlesische Glasmanufaktur) 1074*.
Malonsäure, Einw. v. Brenztraubens. (Garzarolli-Thurnlackh) 750.
Maltodextrin (Potterin) 864.
Malz, Naßmahlen, Maischen und Waschen (Spielvogel) 891*.
Malzdarre (Technisches Bureau (Hildburghausen) 1075*.
Malztrommel (v. Adelson) 1075*.
Mandelsäure, Spaltung und Eigenschaften (Rimbach) 803.
Mandelss. (Mac Kenzie) 1048.
Mangan, Best. durch arsenige Säure (Reichard) 886.
Mangandibromiddipyridin (Meyer u. Best) 1044.
Manganiacetylacetonat (Urbain u. Debierne) 525.
Manganohydroxyd, Gleichgewichtserscheinungen mit Ammoniumsalzen (Herz) 603.
Manganophosphat, Zers. durch W. (Viard) 583. 819.
Manganosit v. Långban (Sjögren) 268.
Mangantri- u. tetrachlorid (Meyer u. Best) 1043.
Mangantrichloridchinolinchlorhydrat (Meyer u. Best) 1044.
Mangantrichloridpyridinchlorhydrat (Meyer u. Best) 1044.
Mannose, Best. (Bourquelot u. Hérissey) 573. — Bildg. durch Hydrolyse (Bourquelot u. Hérissey) 482. 670.
Margarine, Darst. (Müller) 500*. — Kryoskopie (Pouret) 540. — Nachw. v. Eigelb (Mecke) 321. — Verdaulichkeit (Lührig) 215. — Vork. v. Tuberkelbacillen (Morgenroth) 1129.
Mariposit aus Californien (Hillebrand) 73.
Markasit, thalliumhaltiger (Antipoff) 677.
Marktbutter, Tuberkelbacillenbefunde (Korn) 567.
Maserung, Aufdrucken (Schluck) 1076*
Masse, plastische, aus Nitrocellulose (Stracke) 500*. — plastische Darst. (Ives) 279*.
Massen, teigige, Formen v. Kugeln, Eier etc. (Stoff) 500*.
Massenwirkungsgesetz, Demonstration (Bamberger) 200.
Mastix, Analyse (Dieterich) 541.

Medikamente, Unters. durch Veraschen (Doumergue) 625.
Meerwasser, Änderungen mit d. Tiefe (Gautier) 680.
Mehl, Unters. (Hockauf) 539. — Nachw. v. Holzmehl (Le Roy) 454. — stickstoffhaltige Substanzen (Balland) 566. — Unters. (Kraemer) 570.
Mekonindimethylketon (Fulda) 870.
Mekoninmethylphenylketon (Fulda) 870.
Melanin d. Augenhäute (Landolt) 560.
Melaninbildung aus Nukleïns. (Schmiedeberg) 722.
Melasseentzuckerung mittels Bariumhydroxysulfid (Herzfeld) 1066.
Melassemischfutterstoffe, Best. d. Melassegehalts (Neubauer) 137.
Melibiase (Dienert) 346.
Melibiose. krystallisierte (Bau) 526. 644.
Mellitsäure (Staudenmaier) 1042.
Melonit (Hillebrand) 842.
Membranen, semipermeable (Moritz) 1.
Menthandichlordiol (Wagner u. Slawinski) 437.
Menthantetrol (Wagner u. Slawinski) 437.
Menthol, physikalische Isomerie (Schaum) 580.
Mentholreihe, Isomerisation (Kondakow u Lutschinin) 1120.
Menthomenthol (Kondakow u. Lutschinin) 1120.
Menthyljodid (Kondakow u. Lutschinin) 1120.
Mercerisieren d. Baumwolle in Strangform (Kleinewefers Sne.) 327*.
Mercerisieren v. Garnen in Kettenstrangform (Hoffmann) 280*.
Mergel, Best. d. kohlensauren Kalks (Meyer) 143; (Noll) 683.
Merkaptid, gemischtes (Kohler) 368.
Merkaptothiobiazolaminophenylsulfid (Ziegele) 378.
Merkurheptanaphtenjodid (Kurssanow) 477.
Merkurijodid, Dämpfe (Gernez) 245.
Merkurojodid, Einw. von Jodkaliumlsg. (François) 335.
Merkurophenyl, Sulfid u. Hyposulfit (Pesci) 481.
Mesakonsäure, Verbb. mit Schwefelsäure (Hoogewerff u. Van Dorp) 22.
Mesitoylchlorid (Weiler) 307.
Mesitylen, Kp. u. F. (Ladenburg u. Krügel) 241.
Mesitoylmesitylen (Weiler) 307.
Mesitylensäure (Weiler) 307.
Mesitylphenylketon, Krystallform (Meigen) 112.
Mesoweinsaures Calcium, Krystallform (Mügge, Bömer u. Sommerfeldt) 246.
Messing, elektrolytische Abscheidung (Baker) 544.
Metahemipinsäure (Dobbie u. Lauder) 122.
Metalle, Bearbeitung u. Reinigung (Deifsler) 79*. — Einw. auf Salpetera. (Freer u. Higley) 8. — elektrolytisch abgeschiedene reduzierende Wirkung (Binz u. Hagenbach) 1186. — kohlenfreie, Darst. (Goldschmidt) 459. — kolloidale (Lottermoser) 15. — Nachw. in organ. Stoffen (Gras u. Gintl jr.) 145. — schwerfl., Plastischmachen (Klatte) 812*. — seltene, Konst. d. Oxyde (Wyrouboff u. Verneuil) 333. — Verfahren zur Schweifsung (Teichl) 159*.
Metallschreibtafeln (Werner) 1073*.
Metallfällung, elektrolytische (Winkler) 682.
Metallfällungen, elektrolytische (Merck) 982*.
Metallhydrate, kondensierte (Schlumberger) 10.
Metallnitrate, Löslickkeit (Funk) 10.
Metallsulfide, Trennung durch Salzsäuregas (Moyer) 568; (Mourlot) 514.
Metallüberzüge, galvanische Darst. auf Aluminium (Weil u. Levy) 464*.
Metargon, Stellung im periodischen System (Howe) 578.
Metasantonin (Francesconi) 995.
Metasantonsäure (Francesconi) 995.
Meteorit im Gouvernement Minsk (Melnikow) 270. — neuer, v. Murphy (Ward) 810. — von Zavid (Hödlmoser) 492.
Meteoreisenstudien (Cohen) 271. 592.
Meteoreisen v. Quesa (Cohen) 402. — vom Tombigbeeflufs in Alabama (Foote) 789.
Methämoglobin, Bildungsweise (v. Zeynek) 483; (Hüfner) 484.
Methan, Best. durch Verbrennung (Dennis u. Hopkins) 139. — Kp. und F. (Ladenburg und Krügel) 241.
Methane, tri- u. tetrahalogensubstituierte (Nef) 909.
Methenylaminophenylbenzimidazol (v. Niementowski) 105.
Methenylaminophenyltolimidazol (v. Niementowski) 106.
Methenylaminophenyltolyltolimidazol (v. Niementowski) 106.
Methenylaminotolylbenzimidazol (v. Niementowski) 105.
Methenylcyklotriazan (Voswinkel) 914.
Methenyldianisidin, Darst. (Goldschmidt) 949*.
Methenylverbindungen, gemischte (Errera) 1018. 1019.
Methoxyamidobenzaldehyd (Geigy & Co) 927*.
Methoxybenzaldinchlorhydrat (Busch und Wolff) 659.
Methoxybenzhydrylamin (Farbenfabriken) 949*.
Methoxybenzophenonphenylimin (Graebe u. Keller) 205.
Methoxybenzylcampher (Haller) 115.
Methoxybenzylidencampher (Haller) 114; (Haller und Müller) 117.

Methoxybenzylidencampheranisalcampher (Haller und Müller) 117.
Methylbutylacetophenon (Meissel) 757.
Methoxydiäthoxybenzalcumaranon (v. Kostanecki u. Rozycki) 716.
Methoxydiphenylanthron (Tétry) 204.
Methoxylenmethylencyanessigsäuremethylester (de Bollemont) 91.
Methoxymethylencyanessigsäureäthylester (de Bollemont) 91.
Methoxyoxyamidobenzoësäure (Vogl) 762.
Methoxyoxybenzoësäurediazochlorid (Vogl) 762.
Methoxyoxynitrobenzaldehyd (Vogl) 762.
Methoxyoxynitrobenzaldoxim (Vogl) 762.
Methoxyoxynitrobenzoësäure (Vogl) 762.
Methoxyphenyldicyandioxypyridin (Guareschi) 119.
Methoxyphenyldicyanglutakonimid (Guareschi) 119.
Methoxyphenyldimethylpyrimidin (Gabriel und Colman) 109.
Methoxyphenylmethylchlorpyrimidin (Gabriel und Colman) 109.
Methylacetat, Einw. starker Natronlauge (Cuniasse) 975. — Kp. und F. (Ladenburg und Krügel) 241.
Methylacetbuttersäure, Leitfähigkeit (v. Schilling und Vorländer) 601.
Methylacetyläthenyltriamidonaphtalin(Meldola und Phillips) 1054.
Methylätherphenylsalicylsäure (Heyl) 97.
Methyläthoxybenzimidazol (Cohn) 710.
Methyläthoxytrimesinsäure (Errera) 1019.
Methyläthyläthylen, Nitrosate (Ipatjew u. Ssolonina) 178.
Methyläthylallen, Synthese (Ipatjew u. Kurdjumow) 19.
Methyläthylallyläthyläther(Ipatjew u.Kurdjumow) 19.
Methyläthylallylmalonsäurediäthylester (Ipatjew) 25.
Methyläthylamidophenylosotriazol (Ponzio) 435.
Methyläthylbenzimidazoloncarbonsäure (Pinnow u. Sämann) 657.
Methyläthyldicyantrimethylendicarbonimid (Guareschi u. Grande) 439.
Methyläthylessigsäure, K. (Billitzer) 821.
Methyläthylidenbrenzweinsäure(Stobbe)26.
Methyläthylmethyläthylen, Nitrosat (Ipatjew) 178.
Methyläthylnitrophenyloxypyrrodiazol (Ponzio) 435.
Methyläthylparabansäure (Andreasch) 805.
Methyläthylphenylosotriazol (Ponzio) 434.
Methyläthylphenyloxypyrrodiazol (Ponzio) 434.
Methyläthylphenylthiohydantoïn (Andreasch) 805.
Methyläthylphtalazon (Paul) 375.
Methyläthylthiohydantoïn (Andreasch) 804.
Methyläthylthioparabansäure (Andreasch) 805.
Methylalkohol, Kp. u. F. (Ladenburg u. Krügel) 241. — Nachw. in Alkoholen (Wolff) 229.
Methylallantoin (Fischer u. Ach) 424.
Methylalloxan (Fischer u. Ach) 423.
Methylallylanilinpikrat, Krystallform (Wedekind) 17.
Methylallylparabansäure (Andreasch) 806.
Methylallylthioparabansäure (Andreasch) 805.
Methylallylthiohydantoïn (Andreasch) 804.
Methylamidobenzaldehyd (Geigy & Co.) 927*.
Methylamidotoluylaldehyd (Geigy & Co.) 927*.
Methylamin (Guerbet) 703; (Pierron) 700; (Thiele u. Pickard) 910.
Methylaminoanilinopyrimidin (Gabriel u. Colman) 1104.
Methylaminocampher (Duden u. Pritzkow) 117.
Methylaminochlorpyrimidin (Gabriel u. Colman) 1103.
Methylaminodimethylsuccinamid (Schiff) 1103.
Methylaminodioxypurin (Fischer u. Ach) 423.
Methylaminoborneol (Duden u. Pritzkow) 117.
Methylaminooxypyrimidin (Gabriel u. Colman) 1104.
Methylaminothiopyrimidin (Gabriel u. Colman) 1104.
Methylaminopyrimidin (Gabriel u. Colman) 1104.
Methylanilin (Bamberger u. Tschirner) 294.
Methylanthracen (Orndorff u. Megraw) 623.
Methylasparagin (Schiff) 1103.
Methylbenzaldehyd (Moritz u. Wolffenstein) 777.
Methylbenzimidazolon (Pinnow u. Sämann) 657.
Methylbenzophenonphenylimin (Graebe u. Keller) 205.
Methylbenzylamidobenzaldehyd (Geigy & Co.) 927*.
Methylbenzylcyanessigsäureimidoester (Hessler) 704.
Methylbenzylmalonitril (Hessler) 704.
Methylbenzyltetramethylendisulfon (Autenrieth u. Wolff) 35.
Methylbromphenylosotriazol (Ponzio) 434.
Methylcamphanmorpholin (Knorr u. Duden) 312.
Methylcamphenmorpholin (Knorr u. Duden) 313.
Methylcarbonimid (Frerichs) 419.
Methylchloräthylketonäthylmerkaptol (Posner u. Fahrenhorst) 1000.
Methylchloräthylketondiäthylsulfon (Posner u. Fahrenhorst) 1000.
Methylchlornitrophenylosotriazol (Ponzio) 434.

Methylchlorphenylosotriazol (Ponzio) 433.
Methylchlorxanthin (Fischer u. Ach) 424.
Methylcinnamylidenaceton (Scholtz) 810.
Methylcinnamylidenacetophenon (Scholtz) 810.
Methylcrotonyläther (Charon) 90.
Methylcyanbernsteinsäureester (Bone u. Sprankling) 610.
Methylcyanisoamylbernsteinsäureester (Lawrence) 254.
Methylcyanmethylpyridon (Guareschi u. Grande) 440.
Methylcyantrimethyldihydropyridon (Guareschi u. Grande) 440.
Methylcyantrimethylpyridon (Sabbatani) 528.
Methyldichlorpyrimidin (Gabriel u. Colman) 109.
Methyldiketopentamethylendicarbonsäurediäthylester (Dieckmann) 284.
Methyldinitrotyrol (Hanzlik u. Bianchi) 707.
Methyldioxychlorpurin (Fischer u. Ach) 423.
Methyldithioäthylbuttersäureäthylester (Posner) 1056.
Methyldithiobiazolondithiomethyldithiobiazolon (Ziegele) 378.
Methyldithiobiazolonsulfonsaures Kalium (Ziegele) 378.
Methyldithiobiazolonthiol (Ziegele) 378.
Methyldithiobiazolonthiomethan (Ziegele) 378.
Methyldithiopyrimidin (Gabriel u. Colman) 1103.
Methylditoluylglycerate, Drehungsvermögen (Frankland u. Aston) 100.
Methyldiureïnbernsteinsäureäthylester (Geisenheimer u. Anschütz) 37.
Methylenasparapin (Schiff) 1103.
Methylenblau, Ausscheidung durch normale u. pathologische Nieren (v. Czyhlarz u. Donath) 266.
Methylenblaufärbung d. Diabetikerblutes (Müller) 266.
Methylendicotoin (Vereinigte Chininfab. Zimmer & Co.) 951*.
Methylendinaphtoresorcin (Meyer u. Conzetti) 382.
Methylendiphenylendihydrazon (Neuberg) 285.
Methylenglucose aus Glucose, Formaldehyd u. Salzsäure (Tollens) 901. — Spaltung (Clowes) 1035.
Methylenglutamin (Schiff) 1103.
Methylenhomoasparagin (Schiff) 1103.
Methylenphenylbrenzweinsäure, Leitvermögen (Smith) 615.
Methylenphloroglucin (Clowes u. Tollens) 1035.
Methylenrhamnonsäurelakton, Spaltung (Clowes) 1035.
Methylenmannonsäurelakton, Spaltung (Clowes) 1035.
Methylenconinsäure, Spaltung (Clowes) 1035.
Methylenzuckerlaktonsäure, Spaltung (Clowes) 1035.
Methylfurfuranessigcarbonsäurediäthylester (Feist u. Molz) 185.
Methylfurfuranessigdicarbonsäure (Feist u. Molz) 185.
Methylfurfuranessigsäurecarbonsäureäthylester (Feist u. Molz) 185.
Methylgalaktosid, Krystallform (Reuter) 179.
Methylglykokoll (L. u. E. Knorr) 313.
Methylglyoxalchlorhydrazoxim (Ponzio) 434.
Methylglyoxalhydrazoxim (Ponzio) 433.
Methylglyoxalosazon (Kling) 475.
Methylgranatoninoxim (Piccinini u. Quartaroli) 828.
Methylgranatsäure (Piccinini) 808.
Methylgranatsäuredimethylester (Piccinini) 808.
Methylgranatylamine (Piccinini u. Quartaroli) 828.
Methylgranatylphenylthioharnstoff (Piccinini u. Quartaroli) 828.
Methylharnsäure (Fischer u. Ach) 424.
Methylharnsäuren, Isomerie (Fischer u. Ach) 422. 903.
Methylheptatrien (Grignard) 181.
Methylheptenin (Grignard) 180.
Methylheptenon, cyklische Basen (Wallach) 947.
Methylheptenonoxim (Wallach) 947.
Methylheptylenketon, Überführung in eine Pyridinbase (Wallach) 947.
Methylhexamethylen (Kursanoff) 1098.
Methylhexanon (Klages) 945; (Martius) 1031.
Methylhexanonisoxim (Wallach u. Böker) 946.
Methylhexanonoxim, Umsetzung mit P_2O_5 (Wallach) 946.
Methylhexenin (Grignard) 180.
Methylhexenonpyruvinsäure (Léser) 23.
Methylhexyldicyanglutarimid (Guareschi u. Grande) 439.
Methylhexyldicyantrimethylendicarbonimid (Guareschi u. Grande) 440.
Methylhydantoin (Fischer u. Ach) 424.
Methylhydroresorcin, Leitfähigkeit (v. Schilling u. Vorländer) 601.
Methylhydroresorcylsäureäthylester, Leitfähigkeit (v. Schilling u. Vorländer) 601.
Methylhydroxyisoamylsuccinimid (Auden, Perkin jr. u. Rose) 254.
Methylhydroxyisoamylbernsteinsäure (Auden, Perkin jr. u. Rose) 254.
Methylhydroxylamin (Pierron) 700.
Methylindazoltriazolen (Bamberger) 198.
Methylindol, neue Rk. (Gnezda) 320.
Methylindolcarbonsäure, neue Rk. (Gnezda) 320.
Methylisoamylbernsteinsäure (Lawrence) 254; (Auden, Perkin jr. und Rose) 254. 834.
Methylisoamylhydroxybernsteinsäure (Auden, Perkin jr. u. Rose) 834.

Methylisoamylmaleïnsäureanhydrid (Auden, Perkin jr. u. Rose) 254. 834.
Methylisopropylcarbinol (Trasciatti) 801.
Methylisopropylketon (Trasciatti) 801.
Methyljodnitrophenylosotriazol(Ponzio)434.
Methyljodphenylosotriazol (Ponzio) 434.
Methyljodpyrimidin, Jodhydrat (Gabriel u. Colman) 109.
Methylmorphimethinjodmethylat (Vongerichten) 774
Methylmorphin, Darst. (Merck) 408*.
Methylmorpholon (L. u. E. Knorr) 313.
Methylnaphtalanmorpholin (Knorr) 311.
Methylnaphtol (Nef) 938.
Methylnitrophenyloxypyrrodiazol (Ponzio) 483.
Methylnonylketon (Carette) 822.
Methylnonylketoxim (Carette) 822.
Methylocitronensäure, Synthese (Anschütz u. Clarke) 29.
Methylocitronensäuremethylester (Anschütz u. Clarke) 30.
Methyloldimethylnaphtalin (Baeyer u. Villiger) 771.
Methyloldimethyltribromnaphtalin (Baeyer u. Villiger) 770.
Methyloxäthylamidocampher (Knorr und Duden) 312.
Methyloxyhexylessigsäure (Auwers) 900.
Methyloxypyrimidin (Gabriel u. Colman) 1105. — Jodhydrat (Gabriel u. Colman) 109.
Methyloxytrimesinsäureester (Errera) 1018.
Methylpentachlortriketohexylen (Schneider) 759.
Methylpentamethylen (Markownikoff) 425.
Methylpentansäure, Wassergehalt d. Ca- u. Ba-Salze (Ornstein) 821.
Methylphenacylzimmtsäure (Thiele) 44. 46.
Methylphenyläthylidenoxycyclotriazan (Voswinckel) 767.
Methylphenylakonsäure (Stobbe) 614.
Methylphenylamidobenzaldehyd (Geigy & Co.) 927*.
Methylphenylbrenzweinsäure (Stobbe) 614.
Methylphenylbromdihydrochinazolin (Hanschke) 389.
Methyphenylbromparakonsäure (Stobbe) 614.
Methylphenylbromparakonsäureäthylester (Stobbe u. Heun) 615.
Methylphenylchlorchinazolin (Hanschke) 389.
Methylphenylcyklohexenon (Schiff) 965.
Methylphenyldihydrochinazolin (Hanschke) 389.
Methylphenylglycinyläthylurethan(Frerichs u. Beckurts) 421.
Methylphenylglycinylharnstoff (Frerichs u. Beckurts) 420.
Methylphenylglycinylisobutylurethan (Frerichs u. Beckurts 421.
Methylphenylhydrazin, asymmetrisches (Bamberger) 199.
Methylphenylisoitakonestersäure (Stobbe u. Heun) 615.
Methylphenylisoitakonsäure (Stobbe) 614.
Methylphenylitakonsäure, Krystallform (Reinisch) 614. — Leitvermögen (Foote) 614.
Methylphenylitakonsäureanhydrid, Krystallform (Reinisch) 614.
Methylphenylketodihydrochinazolin (Hanschke) 388.
Methylphenylketotetrahydrochinazolin (Hanschke) 389.
Methylphenylosotriazol (Ponzio) 433.
Methylphenyloxypyrrodiazol (Ponzio) 483.
Methylphenylparabansäure(Andreasch)806.
Methylphenyltetramethylendisulfon(Autenrieth u. Wolff) 35.
Methylphenylthioharnstoff (Wallach) 306.
Methylphenylthioparabansäure(Andreasch) 806.
Methylphenylthiotetrahydrochinazolin (Hanschke) 389.
Methylphloroglucin (Reisch) 760.
Methylprepyltetramethylendisulfid (Autenrieth u. Wolff) 35.
Methylpropyltetramethylendisulfon (Autenrieth u. Wolff) 35.
Methylpyrimidin (Gabriel u. Colman) 110. — Abkömmlinge (Gabriel und Colman) 1103.
Methylpyrrol, Einw. von Diazoessigester (Piccinini) 425.
Methylrhamnosid, Krystallform (Reuter) 179.
Methylsalicylaldehyd, Kondensation mit Acetondicarbons. (Petrenko-Kritschenko) 186.
Methyltetrabrompropan (Mouneyrat) 475.
Methyltetramethylpyrrolidincarbonsäureamid (Pauly u. Rossbach) 370.
Methyltetramethylpyrrolincarbonsäureamid (Pauly u. Rossbach) 369.
Methyltetramethylendisulfid (Autenrieth u. Wolff) 34.
Methyltetramethylendisulfon (Autenrieth u. u. Wolff) 35.
Methylthioäthylisokrotonsäure (Posner) 1056.
Methylthiolcarbamat (Wheeler u. Barnes) 619.
Methylthiopyrimidin (Gabriel u. Colman) 1105.
Methyltribrompropan (Mouneyrat) 475.
Methyltrioxybenzol (Cassella & Co.) 504*.
Methyltriphenylphosphorketobetaïn (Michaelis u. Köhler) 127.
Methyluracil (Gabriel u. Colman) 109.
Methylvanillin (v. Kostanecki u. Rózycki) 716.
Methylxanthin (Krüger) 1027. — Bildg. aus Caffeïn im Organismus (Albanese) 705.

Verh. im Organismus (Krüger und Schmidt) 903.
Methylxylosid, Krystallform (Reuter) 179.
Methylzimmtaldehyd (Scholtz) 310.
Miargyrit v. Zacatecas (Eakle) 72.
Mikroben, nitrifizierende, Arbeit (Winogradski u. Omeliansky) 132. 217. 264.
Mikroklin, Pseudomorphose nach Orthoklas (v. Jermejeff) 675.
Mikroorganismen, Ausscheidung durch d. thätige Milchdrüse (Basch u. Weleminsky) 451.
Milch, Analyse (de Koningh) 230. — Aräometrische Fettbestimmungsmethode (Timpe) 158. — Borsäuregehalt (Clayton) 219. — Best. d. Fettes (Richmond u. Rosier) 456. — Best. d. Fettes nach Leffmann-Beam) Richmond u. O'Shaugnessy) 230. — Best. des Fettgehaltes (Bonnema) 322; (Windisch) 573. — Best. d. Trockensubstanz und d. Fettgehaltes (Sonn) 493. — Best. d. zugesetzten W. (Woodman) 349. — Einw. d. Typhusbacillus (Smith) 448. — Freiwillige Säuerung (Leichmann) 134. 217. 264. — Kondensierte, Analyse (Hyde) 150. — Konservierung mittels Ozons (Umbeck) 891*. — Konservierung (Nash) 1074*. — Nachw. von Formaldehyd (Leys) 540. — Zus. (Richmond) 565. — Zusatz von Alkalichromaten (Leys) 975.
Milcheiweifs (Bloch) 583. — Bedeutung für die Fleischbildg. (Caspari) 216.
Milchfett, Quelle (Caspari) 483.
Milchgerinnung, spontane (Kozai) 218.
Milchkühe, Fütterung mit Brauerschlempe (Ramm und Möller) 1135. — Umsatz u. Ansatz v. Kalk, Magnesia, Kali u. Phosphors. (Anger) 1134).
Milchsäure, Gewinnung aus Abwässern. (Beckers) 926*.
Milchsäurebakterien in gesäuerten Rübenschnitzeln (Weifs) 134. — bei d. Käsereifung (Weigmann) 724.
Milchsäureester (Bischoff) 361.
Milchseiher (Kennerknecht) 1074*.
Milchuntersuchung, analytische Methoden (Timpe) 977.
Milchzucker, Spaltung durch Citronens. (Weinland) 1002. — Verh. im Körper (Weinland) 60.
Minerale, neue, aus Chile (Arzruni, Thadéeff u. Dannenberg) 72.
Mineralien, böhmische (Preis) 221. — canadische (Hoffmann) 74. — aus Mähren (Kovár) 679. — natürl. Färbungen (Wöhler u. v. Kraatz-Koschlau) 68. — v. Rosas (Riva) 785. — aus den Zinkminen v. Franklin (Penfield u. Warren) 1136.
Mineralöle, Unters. für d. zollamtliche Abfertigung (Holde) 275. 634.
Mineralquellen v. Croizat (Parmentier) 223. — fluorhaltige (Parmentier) 223.
Mineralwässer, Fluorgehalt (Ferreira da Silva) 1139; (Lepierre) 77. 846. — Nachw. seltener Metalle (Garrigou) 319. — v. Royat, Jodgehalt (Dubois) 224.
Mineralwasser v. Arva-Polhora (Kalmus u. Gläser) 76. — d. Stanislawaquelle bei Karlsdorf (v. Dunin-Wasowicz u. Horowitz) 491.
Mischungen, isomorphe (Bruni) 1085.
Mischvorrichtung (Kost u. Geifsler) 465*.
Mörtelmaschinen (Averkamp) 599*.
Moiréwirkungen, Hervorbringung auf demselben Gewebe (Timmermans & Co.) 995*.
Moldavite, Zus. (v. John) 267.
Molekulargewichte v. Fll. (Speyers) 602.
Molekularvolume, Anww. (Leduc) 167.
Molkereiprodukte, Zus. (Richmond) 565.
Molybdändioxyd (Guichard) 1095.
Molybdänoxalsaure Salze (Rosenheim) 153.
Monardaöle, Zus. (Kremers) 125.
Monazit (Preis) 221. — v. Impilaks (Ramsay u. Zilliacus) 75.
Monium (Crookes) 748.
Moorerde v. Bad Pyrmont (Kreusler) 789.
Morphenol, Konst. (Vongerichten) 123.
Morphimethin (Vongerichten) 774.
Morphin (Mecke) 684. — Best. (Gordin u. Prescott) 457; im Opium (Montemartini u. Trasciatti) 456; bei Leichenuntersuchungen (Russwurm) 794. — Nachw. (Kobert) 149. — stickstofffreie Spaltungsprodd. (Vongerichten) 122.
Morphinderivate, Wrkg. auf d. Atmung (Winternitz) 884.
Morphol, Konst. (Vongerichten) 123.
Morpholchinon (Vongerichten) 123. 774.
Morpholinbasen (Knorr) 310. 312. 313.
Morpholyltetrahydronaphtol (Knorr) 311.
Morphosazon (Loew) 282.
Mosaikbilder (Humayer) 984*.
Moschuskörneröl (Schimmel & Co.) 880.
Most, Best. reduzierender Zucker (Pellet) 573.
Mucinsäure (Bourquellot) 82.
Mucobromchlorsäure, Darst. (Simonis) 362.
Mucochlorsäure, Darst. (Simonis) 362.
Mundspeichel, Thätigkeit (Kübel) 345.
Muskeleiweifs, Molekulargröfse (Vaubel) 391.
Mutase (Koch) 63.
Mutterkorn, Nachw. im Mehl (Musset) 149.
Mycodermaart, Einfl. auf Bier (Will) 449. 530.
Myelinsubstanzen, Darst. (Zuelzer) 59.
Myristinsäure (Herrmann) 443. — physik. Konstante (Scheij) 21.

Nadelholzteer, norwegischer, Zus. (Ström) 905.
Nahrungsmittel, Best. d. Pentosane (Hehner u. Skertchly) 489. — einheitliche Unters. Vereinbarung 1034. — neue Konservierungsmittel (Kayser) 1031.

Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg 1897 (Dunnbar u. Farnsteiner) 486. — auf d. Insel Malta (Zammit) 219.
Naphta, Best. d. S (Lidow) 498. — von Grosnaja, Zus. (Charitschkow) 920.
Naphtalanmorpholine (Knorr) 310.
Naphtalin (Thiele) 48.
Naphtalindampf, Maximaldruck (Allen) 117.
Naphtalinreihe, Amidoamidine (Meldola u. Phillips) 1054.
Naphtateer (Ljubawin) 118.
Naphthionsäureazothymolsulfonsäure (Stebbins jr.) 620.
Naphtochinon (Möhlau u. Klopfer) 650. — (v. Pechmann u. Seel) 705.
Naphtochinondiphenylmethan (Möhlau u. Klopfer) 650.
Naphtochinontetramethyldiaminodiphenylcarbinol (Möhlau u. Klopfer) 650.
Naphtochinontetramethyldiaminodiphenylmethan (Möhlau u. Klopfer) 650.
Naphtochinooxalin (Ampola u. Recchi) 388.
Naphtodibromchinoxalin (Ampola u. Recchi) 388.
Naphtodiphenazin (Zincke u. Ossenbeck) 309.
Naphtolazofarbstoffe, Anhydrisierung (Bamberger) 199.
Naphtolcamphorat, saures (Schryver) 92.
Naphtolglucosid (Ryan) 1124.
Naphtopikrins. (Graebe) 1122.
Naphtophenylketotriazin (Busch u. Hartmann) 1116.
Naphtopurpurin (Jaubert) 1053.
Naphtopyrogallol (Zincke u. Ossenbeck) 309.
Naphtoylazonmethylen (Berend u. Herms) 379.
Naphtoyldibrommethylen (Berend u. Herms) 379.
Naphtoylhydrazimethylen (Berend u. Herms) 379.
Naphtyläthyläther, Thioanilid (Gattermann) 193.
Naphtylamin (Pinnow) 101. — Acetylierung (Bamberger) 199. — Schmelzwärwe (Stillmann u. Swain) 744.
Naphtylbenzidin (Merz u. Strasser) 664.
Naphtyldiazthin (Busch u. Best) 662.
Naphtyldimethylglutaraminsäure (Blaise) 387.
Naphtyldithiobiazolonsulfosaures Kalium (Busch u. Münker) 660.
Naphtyldithiobiazolonthiol (Busch u. Münker) 660.
Naphtyldithiocarbazinsäure (Busch u. Best.) 661.
Naphtylen (Kursanoff) 1098.
Naphtylendihydrazimethylen (Berend und Herms) 379.
Naphtylendinitroisobenzalazin (Berend und Herms) 379.
Naphtylenhydrazimethylennitroisobenzalazin (Berend u. Herms) 379.
Naphtylharnstoffe (Young) 663.
Naphtylhydrazidoxalhydroxamsäure (Thiele u. Pickard) 911.
Naphtylmethyläther, Thioanilid (Gattermann) 193.
Naphtylmethylthiobiazolinthiol (Busch und Best) 662.
Naphtylmethylthiobiazolinthiomethan (Busch u. Best) 662.
Naphtylphenyldithioisobiazolon (Busch und Best) 662.
Naphtylphenylisodithiobiazolon (Busch u. Best) 662.
Naphtylphenylketon, Krystallform (Meigen) 112.
Naphtylsenföl (Gattermann) 194.
Naphtyltetrasulfid (Troeger u. Hornung) 646.
Naphtylthiobazolinthiol (Busch u. Best) 662.
Narceïn (Frankforter u. Keller) 390.
Narkotin (Frankforter u. Keller) 390; (Leroy) 480; (Roser) 1125.
Narkotinmethylchlorid (Frankforter und Keller) 390.
Narkotinmethyltrijodid (Frankforter und Keller) 390.
Nasonit (Penfield u. Warren) 1136.
Nasturtiinsäure (Gadamer) 719.
Nataloïn (Léger) 211.
Natrium, Best. (Bonjean) 452. — Hydrosulfide, Sulfide u. Polysulfide (Bloxam) 173. — Oxydationswärme (de Forcrand) 173. — Oxyde, thermisches Verh. (de Forcrand) 244. — Verb. mit Hg (Maey) 6.
Natriumacetessigester, Molekulargew. (Vorländer u. v. Schilling) 284.
Natriumbisulfit, Darst. aus Soda (Basse u. Faure) 496*.
Natriumbutylat (Bischoff) 360.
Natriumcarbonatlaugen, Verwertung (Glaubitz) 497*.
Natriumdicarbonat, Zers. beim Erhitzen (Dyer) 414.
Natriumfluorid, toxische Wirkg. (Baldwin) 449.
Natriumisoamylat (Bischoff) 361.
Natriumisobutylat (Bischoff) 361.
Natriumisocaprylat (Bischoff) 361.
Natriummalonester, Molekulargew. (Vorländer u. v. Schilling) 284.
Natriummalonsäureester, Einwrkg. auf Dibromide (Ipatjew) 25.
Natriumnitrat, Zerfließen (Kortright) 414.
Natriumnitritlösungen (Boguski) 470.
Natriumoktylat (Bischoff) 361.
Natriumosmiumhexachlorid (Rosenheim u. Sasserath) 522.
Natriumphenylsulfonessigester, Ersetzung d. Natriums durch Alkyle (Michael) 417.
Natriumphosphatkrystalle, Entwässerung (Whitlock u. Barfield) 697.
Natriumsuccinat, krystallographische Unters. (Minio) 416.
Natriumthiosulfat, Schmelzen (Küster und Thiel) 930.

Nebenniere, blutdruckerregender Bestandteil (Abel) 882. — Darst. der den Blutdruck steigernden Substanz (Hofmeister u. v. Fürth) 925*.
Nematodenfrage (Hollrung) 537.
Neodym, Best. (Muthmann u. Stützel) 932. — Spektralanalyse (Muthmann u. Stützel) 931.
Neon, Stellung im periodischen System (Howe) 578.
Nepodin (Hesse) 998.
Neroliöl (Walbaum) 124.
Neurin, physiol. Wrkg. (Mott u. Halliburton) 61.
Neutralisationswärme (Vaubel) 817.
Nickel, Atomgewicht (Richards und Cushman) 14. — Best. im Nickelstahl (Sargent) 886. — Einfl. v. Ammonsalzen auf d. Fällung durch Ammoniak (Marshall) 569. — Trennung v. Kobalt (Coehn u. Salomon) 80*.
Nickelsulfat, Verb. mit Hydroxylamin (Uhlenhuth) 414.
Nickelsulfid, Theorie d. Bildg. (Morgan u. Gotthelf) 334.
Nickelsulfophosphid (Ferrand) 338.
Nigella Damascena L, Samen (Pommerehne) 669.
Nigellaöl (Schimmel & Co.) 880.
Nikotin, Doppelsalze, mit Kadmiumchlorid (Glaser) 343.
Nikotinsäuremethylester (Kirpal) 878.
Nitragin, Erhöhung d. Wrkg. (Nobbe und Hiltner) 67.
Nitraginimpfung bisher erzielte Ergebnisse (Frank) 66.
Nitramine, Einw. v. Zinkäthyl (Hantzsch) 303.
Nitranilin (Hyde) 201.
Nitranilinazobenzoylaceton (Bülow) 940.
Nitranilinazobenzoylacetonmethylimid (Bülow) 941.
Nitranilinazobenzoylacetonphenylimid (Bülow) 941.
Nitranilinazomethylisazoxolon (Bülow) 942.
Nitranilinazomethylpyrazol (Bülow) 941.
Nitranilinazonitrobenzoylaceton (Bülow) 941.
Nitranilinazophenylpyrazol (Bülow) 942.
Nitranilinazopyrazol (Bülow) 941.
Nitratoimidohexamminsalze (Werner, Steinitzer u. Rücker) 518.
Nitrierung bei höherer Temperatur (Nägeli) 707.
Nitrifikation (Stoklasa) 132. — des organ. Stickstoffs (Omelianski) 347.
Nitrifikationsmikroben, Isolierung aus d. Erdboden (Omelianski) 531.
Nitrifikationsorganismen, Kultur auf Magnesiagipsplatten (Omeliansky) 725.
Nitritoaquotetramminsalze (Werner) 988.
Nitroacetanisidin (Reverdin und Eckhard) 906.
Nitroacetophenonphenylhydrazon (Rougy) 202.
Nitroacetophenonsulfophenylhydrazon (Rougy) 202.
Nitroäthan, Reduktion (Pierron) 700.
Nitroäthanol, Derivv. (Henry) 246.
Nitroamidobenzophenon (Heyl) 97.
Nitroaniline, kryoskopisches Verh. (Garelli u. Calzolari) 512.
Nitroanisidin (Reverdin u. Eckhard) 906.
Nitrobakterien, Züchtung (Rullmann) 1061.
Nitrobenzaldehyd (Angeli und Angelico) 371.
Nitrobenzaldehydnitrophenylhydrazon (Rougy) 202; (Hyde) 201.
Nitrobenzaldehydsulfosäure, Darst. (Ges. f. chem. Ind.) 408*.
Nitrobenzaldimchlorhydrat (Busch und Wolff) 658.
Nitrobenzenylamidoxim (Werner und Herberger) 908.
Nitrobenzenylamidoximdinitrophenyläther (Werner u. Herberger) 908.
Nitrobenzenylanilidoxim (Werner u. Herberger) 908.
Nitrobenzhydroxamsäure (Werner u. Skiba) 203.
Nitrobenznitranilide, Reduktionsprodukte (v. Niementowski) 104.
Nitrobenznitrotoluid (v. Niementowski) 104.
Nitrobenzoësäure (Lloyd u. Sudborough) 9…
Nitrobenzoësäuredinitrophenylester (Kym) 103.
Nitrobenzol (Caro) 190; (Angeli u. Angelico) 371.
Nitrobenzol, Reduktion mit Na (J. Schmidt) 1110.
Nitrobenzolazophenol (Meldola u. Williams) 1113.
Nitrobenzolsulfonbutylamid (Seolonina) 867.
Nitrobenzolsulfonbutylnitramid (Seolonina) 867.
Nitrobenzolsulfonpseudobutylamid (Seolonina) 868.
Nitrobenzophenondicarbonsäure (Limpricht) 963.
Nitrobenzylanilinsulfosäuren, Darst. (Farbwerke) 949*.
Nitrobenzylphenyldimethylammoniumchlorid (Wedekind u. Gonswa) 428.
Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure (Werner u. Skiba) 203.
Nitrobenzoyldinitranilin (Kym) 655.
Nitrobenzoylnitrobenzhydroxamsäure (Werner u. Skiba) 203.
Nitrobenzylalkohol, Darst. (Kalle & Co.) 95…*.
Nitrochloranisol (Reverdin u. Eckhard) 90…
Nitrochlorbenzaldehyd, Darst. (Ges. f. chem. Ind.) 408*.
Nitrochlorbrombenzol (Wheeler u. Valentine) 1049.
Nitroderivate (Angeli) 436. — aromatische (Angeli u. Angelico) 371.

itrodiäthoxybenzol (Werner u. Herberger) 908.
trodiazobenzolimid (Zincke u. Schwarz) 804.
trodiazotoluolimid (Zincke und Schwarz) 304.
trodiazoxylolimid (Zincke u. Schwarz) 304.
trodibenzalpropionsäure (Thiele) 45.
trodiisonitrosoanetholanhydrid, Krystallform (Boeris) 416.
trodiisonitrosoanetholperoxyd, Krystallform (Boeris) 415.
trodimethylanilin (Bamberger u. Tschirner) 293.
trodimethylanilinphtaloylsäure (Limpricht) 428.
trodimethylphenylosotriazol (Ponzio) 433.
trodinitrosobenzol (Drost) 305.
trodiphenylamindisulfosäure (Gnehm u. Werdenberg) 961.
roflavinduline (Kehrmann u. Kikine) 913.
rofluoran (Meyer u. Friedland) 382.
rogruppe, Substitution durch Oxymethyl u. Oxäthyl (Reinders u. Ringer) 868.
roguanazylameisensäure (Wedekind u. Bronstein) 431.
roguanazylmethan (Wedekind u. Bronstein) 430.
roheptan, Einw. v. Schwefels. (Worstall) 08.
roheptansulfosäure (Worstall) 608.
rohexan (Markownikow) 478.
rohexanaphten (Markownikoff) 19.
rohydrocellulosen (Bumcke u. Wolffenstein) 753.
roisodiazobenzolnatrium (Bülow) 940.
roisophtalsaures Anilin (Graebe u. Buenzod) 373.
roisoxazol (Hill u. Torrey jr.) 610.
rokörper, aromatische (Reinders u. Ringer) 868.
romalonaldehydanil (Hill und Torrey jr.) 09.
romalonaldehydaniloxim (Hill u. Torrey jr.) 610.
romalonaldehyddianil (Hill u. Torrey jr.) 09.
romalonaldehyddioxim (Hill u. Torrey jr.) 10.
romalonaldehydditolil (Hill u. Torrey jr.) 09.
romalonaldehydphenylhydrazon (Hill u. Torrey jr.) 609.
romalonaldehydtolil (Hill u. Torrey jr.) 09.
romalonsäurealdehyd (Hill u. Torrey jr.) 09.
romethan, Reduktion (Pierron) 700.
romethyläthylphenylosotriazol (Ponzio) 35.
romethylphenylcarbaminsäureäthylester (Vittenet) 196.
romethylphenylcarbimid (Vittenet) 196.
Nitromethylphenylosotriazol (Ponzio) 434.
Nitromethylzimmtsäure (Hanzlik u. Bianchi) 707.
Nitromicrobium germinans (Stutzer und Hartleb) 448.
Nitronaphtylamin (Angeli u. Angelico) 371.
Nitronitrosodüngerbakterien (Beddies) 531.
Nitrophenacetin (Cohn) 960.
Nitrophenanthrenchinon (Kehrmann u. Kikine) 913.
Nitrophenol, Reduktion (Schmidt) 1110.
Nitrophenolcamphorat (Schryver) 92.
Nitrophenole, kryoskopisches Verh. (Garelli u. Calzolari) 512.
Nitrophenollösungen, alkal., Einw. v. Diazobenzolchlorid (Borsche) 1114.
Nitrophenylcarbaminsäureäthylester (Vittenet) 196.
Nitrophenylcarbimide (Vittenet) 196.
Nitrophenylenfurazan (Drost) 305.
Nitrophenylhydrazin (Hyde) 201.
Nitrophenylmethylphenylpyrazol (Bülow) 942.
Nitrophenylmethylpyroncarbonsäureester (Ruhemann u. Cunnington) 608.
Nitrophenylnitrobenzazoxazin (Werner und Herberger) 908.
Nitrophenylosazone (Hyde) 202.
Nitrophenylphenylbenzazoxazin (Werner u. Herberger) 908.
Nitrophenylphenylnitrobenzazoxazin (Werner u. Herberger) 908.
Nitrophenylphenylpyroncarbonsäureester (Ruhemann u. Cunnington) 608.
Nitrophenylpyrazolon (Rougy) 202.
Nitrophenylsemicarbazid (Hyde) 201.
Nitrophenyltetrazolcarbonsäure (Wedekind u. Bronstein) 430.
Nitrophtalanil (Graebe u. Buenzod) 373.
Nitrophtalsäure (Graebe) 1122.
Nitrophtalsaures Anilin (Graebe u. Buenzod) 373.
Nitropropan, Reduktion (Pierron) 700.
Nitropyrazol (Hill u. Torrey jr.) 610.
Nitrosamine, primäre (Hantzsch, Schümann u. Engler) 302.
Nitrosaminrot (Bülow) 940.
Nitrosate (Ipatjew) 178.
Nitrosoalkylurethane (Brühl) 647.
Nitrosobenzol (Caro) 190; (Schmidt) 1110.
— physikalische Isomerie (Schaum) 580.
Nitrosocarbaminsaures Kalium (Hantzsch, Schümann u. Engler) 303.
Nitrosocitrazinsäure (Sell u. Jackson) 120.
Nitrosodimethylanilidophenylmethan (Limpricht) 428.
Nitrosodimetylanilin (Bamberger u. Tschirner) 292.
Nitrosodimethylanilintetramethyldiaminodiphenylmethan (Möhlau und Klopfer) 651.
Nitrosohydroxylamin (Angeli u. Angelico) 371.

Nitrosoindole (Angeli und Spica) 341. 525; (Spica u. Angelico) 717.
Nitrosokresol (Klages) 946.
Nitrosomonomethylaminocampher (Duden u. Pritzkow) 117.
Nitrosonaphtalanmorpholin (Knorr) 310.
Nitrosonaphtylhydroxylamin (Angelico u. Angelica) 371.
Nitrosonitronaphtol (Graebe) 1122.
Nitrosophenoltetramethyldiaminodiphenylmethan (Möhlau u. Klopfer) 650.
Nitrosopyrrol (Spica u. Angelico) 717.
Nitrosothymol (Klages) 206.
Nitrosotrimethylenimin (Howard u. Marckwald) 365.
Nitrosoverbindungen, aromatische, Kondensation mit Methylenderivv. (Ehrlich u. Sachs) 708. — Einw. von Zinkäthyl (Lachman) 110.
Nitrosophenylhydrazin (Vorwinckel) 766.
Nitrosylchlorid, Einw. auf organ. Verbb. mit einer Doppelbindung (Ipatjew) 176.
Nitroterephtalsaures Anilin (Graebe und Buenzod) 373.
Nitrotetramethyldiamidotriphenylcarbinol (Wedekind u. Gonswa) 428.
Nitrotoluidin (Manuelli u. Ricca-Rosellini) 823.
Nitrotoluol (Angeli und Angelico) 371. — Einw. v. Na (Schmidt) 1110.
Nitrotoluylidenaceton (Hanzlik u. Bianchi) 706.
Nitrotoluylidenacetophenon (Hanzlik und Bianchi) 707.
Nitrotoluylidendiacetat (Hanzlik u. Bianchi) 707.
Nitrotolylcarbimide (Vittenet) 196.
Nitrotolylharnstoff (Manuelli u. Ricca-Rosellini) 823.
Nitrovanillin (Vogl) 762.
Nitrovanillinsäure (Vogl) 762.
Nitroverbindungen, Einw. von Zinkäthyl (Lachman) 110.
Nontronit (Kovár) 679.
Norisosaccharinsäure (Lean) 1110.
Normalpentadekylamin (Jeffreys) 363.
Normalundekylalkohol (Jeffreys) 364.
Normalundekylamin (Jeffreys) 364.
Norpinolglykol (Wagner u. Slawinski) 436. 438.
Nukleïnbasen, Überführung in Harnsäure (Spitzer) 214.
Nukleïnsäure aus der Lachsmilch (Schmiedeberg) 721.
Nukleïnsäuren, Darst. (Neumann) 1028.
Nukleoalbumin, Nachw. im Harn (Garnier u. Michel) 633.
Nukleothyminsäure, Darst. (Neumann) 1028. 1039*.
Nukleotinphosphorsäure (Schmiedeberg) 721.
Objektträger zur mikroskopischen Unters. (Hebebrand) 7[illegible].
Öl, ätherisches, v. Aralia nudicaulis (Alden) 623; v. Monarda punctata und fistulosa (Kremers u. Hendricks) 125; von Viola tricolor (Schimmel & Co.) [illegible]. — [illegible] d. Quittensamen (Herrmann) 443. — spanisches (Martens) 1[illegible].
Öle, ätherische (Wallach) 113. 945; (Schimmel u. Co.) 879; Analysen (Schimmel u. Berté) 849; Best. d. Carvons (Kremers) 206; einiger Kressenarten (Gadamer) 719. — basische, Darst. (Hering) 24[illegible] — pflanzliche, Nachweis (Schumann) [illegible] — trocknende (Kissling) 545; Oxydation (Ehrhardt) 1076*; Sauerstoffaufnahme (Lippert) 234.
Olleinwand, klebende, Wiederherstellung (Schneider u. Rosswurm) 627.
Ofen, elektrischer (Volta Soc. anonyme Suisse) 79*. — zur Verkokung v. T[illegible] (Ziegler) 853*.
Oktadiën (Charon) 90.
Oktadiëndiol (Charon) 90.
Oktaspartodiamid (Schiff u. Marziehi) 301.
Oktaspartsäure, Amidierung (Schiff und Marzichi) 301.
Oktylalkohol, Natriumverbb. (Bischoff) 361.
Oleïnsäure, Einw. verdünnter Salpeters. (Edmed) 1099.
Oleomargarine, Fälschung mit Paraffin (Geisler) 488.
Olivenöl (Zammit) 219. — Nachweis von Cottonöl (Van Engelen) 147.
Opium, Best. (Gordin u. Prescott) 231. 457; d. Morphins (Montemartini u. Trasciatti) 456. — Nachw. (Mecke) 683.
Opoponax, Analyse (Dieterich) 542.
Oporesinotannol (Tschirch u. Knitl) 315. — Ferulasäureester (Tschirch u. Knitl) 315.
Optische Antipoden, gegenseitige Umwandlung (Walden) 163. 164.
Optisch aktive Körper, krystallographisches Verh. (Fock) 749.
Orangenblütenöl (Hesse) 995.
Orcin (Zopf) 56.
Orcintricarbonsäureester, Konst. (Jerdan) 189. 707.
Organische Substanzen, Zerstörung (Gra[illegible] u. Gintl jr.) 145.
Organische Verbb., Einw. v. Brom (Cohen u. Dakin) 648.
Organismus, tierischer, Verh. gg. fremdes Blutserum (Friedenthal u. Lewandowsky) 485.
Orthoklaskrystalle v. Shinano (Iwasaki) 788.
Orthoplumbate d. Erdalkalien (Kassner) 643.
Orthrit (Muthmann u. Stützel) 933.
Osmium (Rosenheim u. Sasserath) 522.
Osmiumbromidbromwasserstoffsäure (Rosenheim u. Sasserath) 522.

Osmiumchlordichlorwasserstoffsäure (Rosenheim u. Sasserath) 522.
Osmiumsäure, Verbb. (Rosenheim u. Sasserath) 522.
Osmotischer Druck, Beziehung zur osmotischen Arbeit (Dieterici) 7.
Oxäthylamidocampher (Knorr und Duden) 312.
Oxäthylamidotetrahydronaphtol (Knorr) 310.
Oxäthylbenzoësäurethiobromanilid (Gattermann) 194.
Oxäthylbenzoësäurethiochloranilid (Gattermann) 194.
Oxäthylbenzoësäurethionaphtalid (Gattermann) 194.
Oxäthylbenzoësäurethiophenetidid (Gattermann) 193.
Oxäthylbenzoësäurethiotoluid (Gattermann) 193.
Oxäthylbenzoësäurethioxylidid (Gattermann) 193.
Oxäthylcamphenmorpholin (Knorr u. Duden) 312.
Oxäthylmethylamidoessigsäure (L. und E. Knorr) 313.
Oxäthylnaphtalammorpholin (Knorr) 311.
Oxäthylsarkosin (L. u. E. Knorr) 313.
Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze (Werner u. Vilmos) 519.
Oxalester, Kondensation mit Estern der Glutarsäurereihe (Dieckmann) 284.
Oxalsäure, Best. (Ulsch) 538. — Darst. (Zacher) 925*. — Kondensation mit Resorcin (Hewitt u. Pitt) 93. — Titration (Gooch u. Peters) 224. 595.
Oxalsäurelösungen, Stabilität (Jorissen) 139.
Oxalsäurereihe, Schmelzpunkte u. Molekulargeww. (Massol) 170.
Oxalylphenylamidoguanidin (Cuneo) 432.
Oxamine, alkylierte, Bildg. (Dunstan und Goulding) 101. 1024.
Oxaminsäurediacetylamidin (Anschütz und Stiepel) 108.
Oxazinfarbstoffe, Konst. (Kehrmann) 911. — violettblau bis grünlichblau färbende (Durand, Huguenin & Co.) 1007*.
Oxazobenzol, kryoskopisches Verh. (Garelli u. Calzolari) 512.
Oxime ungesättigter Ketone, Überführung in Pyridinderivv. (Scholtz) 310.
Oximidoketone, farbige Salze (Guinchard) 290.
Oximidomethylisoxazolon (Guinchard) 290.
Oxmethylbenzonitril, Bereitung (Reinders u. Ringer) 868; (Ringer) 869.
Oxobenzylidenoxyphenylbuttersäure (Erlenmeyer jr.) 94.
Oxobenzylidenphenylbutyrolakton (Erlenmeyer jr.) 94.
Oxyacetophonon, kryoskopisches Verh. (Garelli u. Calzolari) 512.
Oxyäthoxydimethoxychalkon (v. Kostanecki u. Rózycki) 716.
Oxyäthylbenzoësäurethioanilid (Gattermann) 192.
Oxyäthylbenzoësäurethioanisidid (Gattermann) 193.
Oxyakrylsäure (Garzarolli-Thurnlackh) 751.
Oxyaminodiphenyl (Borsche) 1114.
Oxyaminovaleriansäure (Emmerling) 903.
Oxybenzalacetophenon (Wislicenus) 939.
Oxybenzalacetophenone, isomere (v. Kostanecki u. Tambor) 288.
Oxybenzalacetophenonoxim (Wislicenus) 940.
Oxybenzalacetophenonsemicarbazon (Wislicenus) 940.
Oxybenzaldehyd, Verbrennungswärme (Delépine u. Rivals) 827.
Oxybenzanilid (Meyer u. Sundmacher) 384.
Oxybenzoësäureäthylester (Mazzara) 478.
Oxybenzophenon, kryoskopisches Verh. (Garelli u. Calzolari) 512.
Oxybenzophenonphenylimin (Graebe) 204; (Graebe u. Keller) 205.
Oxybenzoylamidozimmtsäure, Acetylverb. d. Laktimids (Erlenmeyer jr. u. Halsey) 300.
Oxybenzylacetanilid (Paal u. Härtel) 374.
Oxybenzylanilin (Paal u. Härtel) 374.
Oxybenzylidennaphtylamin (Farbenfabriken) 1078*.
Oxybenzylidentoluidin (Farbenfabriken 1078*.
Oxybenzylnitracetanilin (Paal u. Härtel) 374.
Oxybenzylnitranilin (Paal u. Härtel) 374.
Oxybenzylpiperipinsulfosäureanhydrid (Auerbach u. Wolffenstein) 775.
Oxybenzylsenföl (Beijerinck) 259.
Oxybutensäure (Van der Sleen) 863.
Oxybuttersäureester (Bischoff) 361.
Oxybuttersäure, Beziehungen zum Coma diabeticum (Magnus-Levy) 63.
Oxycamphoceanlakton (Jagelki) 209.
Oxycarbanilid (Meyer u. Sundmacher) 383.
Oxycarbostyril (Farbwerke) 462*.
Oxycarbostyrilcarbonsäureester (Farbwerke) 462*.
Oxycellulose (Bumcke u. Wolffenstein) 752; (v. Faber u. Tollens) 901.
Oxycellulosen, Farbrkk. (Jandrier) 184.
Oxycelluloseosazone (Vignon) 184.
Oxychalkon (v. Kostanecki u. Tambor) 289.
Oxychalkone, isomere (v. Kostanecki und Tambor) 288.
Oxychinolin bei d. Verdauung, Schicksal (Rost) 396.
Oxydiäthoxychalkon (v. Kostanecki und Tambor) 714.
Oxydiäthylendisulfiddibrommethylsulfinbromid (Strömholm) 1109.
Oxydiäthylendisulfidthetinverbb. (Strömholm) 1108.
Oxydations- u. Hydratationserscheinungen bei organ. Verbb. (Berthelot) 957.
Oxydigitogensäure (Kiliani u. Windaus) 669.

Oxydimethoxychalkon (v. Kostanecki und Tambor) 714.
Oxydimethoxymethylendioxychalkon (von Kostanecki u. Tambor) 715.
Oxydiphenylenketon (Heyl) 97.
Oxygluconsäure (Ruff) 702.
Oxyglutarsäure (Fichter und Krafft) 1017.
Oxyglutin (Sacharoff) 723.
Oxyhämoglobin, Molekulargröſse (Vaubel) 391.
Oxyhexahydrotoluylsäure (Sernow) 99.
Oxyindophenolthiosulfosäure, Überführung in d. Chromlacke v. Thiazinfarbstoffen (Chem. Fabrik) 640*.
Oxyisoamylpiperidinsulfosäureanhydrid (Auerbach u. Wolffenstein) 775.
Oxykumarinderivate, Darst. (Aktienges. f. Anilinfab.) 408*.
Oxylakton, Krystallform (Munteanu-Murgoci) 415.
Oxymethoxydiäthoxychalkon (v. Kostanecki u. Rózycki) 716.
Oxymethoxyflavon (Emilewicz, v. Kostanecki u. Tambor) 715.
Oxymethylencyanessigsäureäthylester (de Bollemont) 337.
Oxymethylencyanessigsäureamylester (de Bollemond) 337.
Oxymethylencyanessigsäuremethylester (de Bollemont) 337.
Oxymethylphtalimid, Darst. (Sachs) 951*.
Oxynitrocellulose, Einw. v. Kali (Vignon) 184.
Oxyphenyldimethylpyrimidin (Gabriel und Colman) 109.
Oxyphenylguanidine, Darst. (Chem. Fab. v. Heyden) 950*.
Oxyphenylharnstoff (Meyer u. Sundmacher) 383.
Oxyphenylmethylpyrimidon (Gabriel und Colman) 109.
Oxyphenyloxamid (Meyer u. Sundmacher) 383.
Oxyphenyloxaminsäureäthylester (Meyer u. Sundmacher) 383.
Oxyphenylphtalazon (Meyer) 763.
Oxyphenylthioharnstoff (Meyer u. Sundmacher) 383.
Oxyphtalanil (Meyer) 763.
Oxyphtalanilsäure (Meyer u. Sundmacher) 384.
Oxypiperidon (Emmerling) 903.
Oxypropylamin (Howard u. Marckwald) 365.
Oxypropylpiperidinsulfosäureanhydrid (Auerbach u. Wolffenstein) 775.
Oxyptomaïn (de Coninck) 390.
Oxysäuren, Benzalverbb. (Van Ekenstein u. de Bruyn) 868. — Einw. saurer Oxyde (Henderson, Orr u. Whitehead) 100.
Oxystyrogallol, Darst. (Slama) 967.
Oxysulfobenzaldehyd, Darst. (Farbenfabr.) 1078*.
Oxythiobiazolsulfonsäure (Ziegele) 377.
Oxythiocarbanilid (Meyer u. Sundmacher 383.
Oxyuvitinsäure (Errera) 1019.
Ozoimidohexammindikobaltisalze (Wern Steinitzer u. Rücker) 518.
Ozon, Bildg. bei der Zers. von W. dur Fluor (Moissan) 929. — Erzeugu (Abraham und Marmier) 80*. — Sterilisierung (Tindal) 1075*.
Ozonapparate, neue (Teclu) 1063.
Ozonerzeugung, App. (Tindal) 800*.

Pachyrhizid (Van Silleboldt) 588.
Palladium, Derivv. u. Atomgew. (H 1096. — elektrische Abscheidung (C Coles) 176. — Legierungen mit C u. Mg (Hodgkinson, Waring u. rough) 1046.
Palmitinsäure, physik. Konstante (Sc
Pankreascyste (Zdarek) 971.
Pankreasverdauung (Harlay) 60.
Papaverin (Leroy) 480.
Papier, einseitiges Färben (Lehma
Papierbahn, Anfeuchten (Trotman
Papierbahnen, Transportwalze (Scri
Papierfäden (Fischbach) 280*.
Papierstoff, Centrifugalsortierer (279*. — Darst. aus Torf (Zschörn
Paraamidoaldehyde, aromatische Geigy & Co.) 926*.
Paraffin, Best. d. Tropfpunktes (633.
Paraffine CR_4, quarternäre (Mar 180.
Parahiston (Fleroff) 838.
Paramenthan (Kondakow u. Lutsc
Paraxanthin (Krüger) 1027.
Paraxanthin, Darst. aus (8)-C (Boehringer & Sne.) 1078*. — Organismus (Krüger u. Schm
Paraxylylsäure (Baeyer u. Villi
Parisit (Penfield u. Warren) 4
Parmelialsäure (Zopf) 57.
Partialvalenz (Thiele) 38.
Pasteurisieren (Ameye) 1075*.
Pastillen, Darst. (Preyer) 981
Patioprozeſs (Fermandez) 106
Pechblende (Debierne) 1003.
Pechspritzrohr (Gebr. Arndt)
Pectolith, Konst. (Clarke u.
Pektin de Quitte (Javillier) 3
Pektine (Bourquelot) 32.
Pelze, Färben mittels Orth (Aktienges. f. Anilinfab.) 8
Pentabromdiindazol (Bambe
Pentabromdiphenylfuran (Thi 50.
Pentabromfluoräthan (Swart
Pentabromtoluol (Kursanoff
Pentacetylglucose (Skraup) 7
Pentachlorpropan (Mouneyr
Pentachlorpyridin (Sell u.

Pentacyklische Verbb., Umwandlung in N-haltige hexacyklische (Wallach und Rath) 1048.
Pentadekylalkohol (Jeffreys) 364.
Pentadekylamin (Jeffreys) 363.
Pentadekylcarbaminsäureäthylester (Jeffreys) 365.
Pentadekylcarbaminsäuremethylester (Jeffreys) 363.
Pentadekylharnstoff (Jeffreys) 364.
Pentadekylisocyanat (Jeffreys) 364.
Pentadekylphenylharnstoff (Jeffreys) 364.
Pentamethenyläthyläther (Meiser) 367.
Pentamethenylen (Meiser) 367.
Pentamethylbenzhydrol (Weiler) 308.
Pentamethyldiphenylmethan (Weiler) 307.
Pentamethylencarbonsäure (Howard und Marckwald) 366.
Pentamethylendisulfid (Autenrieth und Wolff) 35.
Pentamethylendisulfon (Autenrieth und Wolff) 35.
Pentamethylphloroglucin (Reisch) 760.
Pentosane, Best. bei Unters. v. Nahrungsmitteln (Hehner u. Skertchly) 486.
Pentosen, Rkk. (Blumenthal) 632. — Vork. im Harn (Salkowski) 394.
Pepsin, Best. der Verdauungsprodd. (Effront) 889. — Einw. d. Wärme (Harlay) 528. — lösende Kraft (Effront) 457.
Pepsinverdauung (Pick) 839; (Harlay) 60.
Peptone, Best. (Effront) 457. — Löslichkeit in Alkohol (Effront) 441. — neue Rk. (Gnezda) 321. — Umwandlung in eiweifsähnliche Körper (Lepierre) 528.
Peptonsynthese, Lilienfeld's (Klimmer) 809. 1125.
Perborate (Tanatar) 10.
Perbromäthylen (Nef) 938.
Percarbonate (Tanatar) 87.
Periklas v. Långban (Sjögren) 268.
Perinaphtochinon (Liebermann u. Schlossberg) 387.
Persulfate, Wertbest. (Mondolfo) 630.
Perubalsam, Fälschung (Dieterich) 570.
Perubalsamöl (Thoms) 315.
Petrographie, experimentelle (Bauer) 844.
Petroleum (Kraemer u. Spilker) 1138. — Analyse (Dieterich) 542. — Best. des Schwefels (Friedländer) 406. 629.
Petroleumäther (Aschan) 182.
Petroleumkomposition für Brennzwecke (Leadbeater) 1005*.
Petzit (Hillebrand) 842.
Pfefferminzessenz 531.
Pfeilgift der Wakamba (Brieger) 1130.
Pflanzen, Einw. v. Essigsäuredämpfen u. verdünnten Essigsäurelsgg. (Fassbender und Grevillius) 535. — Schwefelgehalt (Bogdanow) 489.
Pflanzenasche, Darst. (Tucker) 898.
Pflanzenfasern, Aufbereitung (Prinz, Haber, Tomischka u. v. Brenner) 895*.
Pflastersteine (Sommerschuh) 814*.
Phenacetin (Cohn) 960.
Phenacylaminophenanthron (Japp u. Meldrum) 255.
Phenacylbromzimmtsäure (Thiele u. Mayr) 46.
Phenacylhydroxyphenanthron (Japp und Meldrum) 255.
Phenacylhydrozimmtsäure (Thiele) 45; (Thiele u. Mayr) 47.
Phenacylzimmtsäure (Thiele) 44; (Thiele u. Mayr) 46.
Phenäthylamin, camphersaures (Pope und Harvey) 1123.
Phenäthylbernsteinsäure (Thiele u. Meisenheimer) 54.
Phenakit (Preis) 221.
Phenanthrachinon, Umsetzung mit Acetophenon u. Ammoniak (Japp u. Meldrum) 255. 1054.
Phenanthrenchinonnitrophenylhydrazon (Hyde) 202.
Phendiketoheptamethylen (Dieckmann) 653.
Phendiketoheptamethylencarbonsäurediäthylester (Dieckmann) 652.
Phenegol 531; (Gautrelet) 896.
Phenetidid (Posner) 1057.
Phenetidin (Cohn) 960.
Phenetidinsulfosäure (Cohn) 960.
Phenetol (Morel) 93. — Thioanilid (Gattermann) 194.
Phenetylsenföl (Gattermann) 193.
Phenoketoheptamethylen, Synthese (Kipping u. Hall) 250.
Phenol (Thiele) 42; (Jannasch u. Rathjen) 755. — Giftigkeit (Hammerl) 968. — Synthese aus Acetylen (Berthelot) 246. — Verh. gg. Brom (Ditz und Cedivoda) 849.
Phenolcamphorat, saures (Schryver) 92.
Phenole, Best. (Riegler) 322. — Bromaufnahme (Vaubel) 1034. — Furfuranderivv. (Japp und Meldrum) 250. — käufliche, Analyse (Schryver) 350. — kryoskopisches Verh. (Auwers) 1010. — zweiatomige, Einw. d. tertiären Butylchlorids (Gurewitsch) 757.
Phenolphtaleïn, Konst. (Meyer) 762.
Phenolsalze, zweibasische Säuren, saure (Schryver) 92. 372.
Phenoxyessigsäure (Vandevelde) 91.
Phenoxylessigcarbonsäure (Friedländer) 806.
Phenoxyzimmtsäure, Bromierung (Vandevelde) 91.
Phenphenyldiketoheptamethylendicarbonsäurediäthylester (Dieckmann) 653.
Phenylacetaldehyd (Thiele u. Pickard) 910.
Phenylacetaminophenylbenzimidazol (von Niementowski) 105.
Phenylacetbuttersäure, Leitfähigkeit (von Schilling u. Vorländer) 601.
Phenylacetimidoester (Hessler) 705.

Phenylacetylamidophenylpropionsäureamid (Erlenmeyer jr. u. Kunlin) 340.
Phenylacetylamidozimmtsäure, Laktimid (Erlenmeyer jr. u. Kunlin) 341.
Phenylacetylen (Nef) 933.
Phenylacetylglycin (Erlenmeyer jr.) 295.
Phenylacetylphenylalanin, Bildg. (Erlenmeyer jr. u. Kunlin) 339. — Synthese (Erlenmeyer jr. u. Kunlin) 341.
Phenylacetylphenylamidopropionsäure (Erlenmeyer jr. u. Kunlin) 340. 341.
Phenyläthoxyessigsäure (Mac Kenzie) 189. 622.
Phenyläthylcarbonat (Morel) 826.
Phenyläthylensenföl (Gadamer) 719.
Phenyläthylidenoxycyklotriazan (Voswinckel) 766.
Phenyläthylmethylthiobiazolinthiol (Busch u. Stern) 663.
Phenyläthyltriazan (Voswinkel) 767.
Phenylalanin (Erlenmeyer jr. u. Kunlin) 340.
Phenylalkyloxyessigsäure (Mac Kenzie) 189. 622.
Phenylallylcarbonat (Morel) 826.
Phenylamidobenzaldehyd (Geigy & Co.) 927*.
Phenylamidomilchsäure (Erlenmeyer jr.) 296.
Phenylamidonaphtaldehyd (Geigy & Co.) 927*.
Phenylaminobenzimidazol (Kym) 655.
Phenylaminobenzoxazol (Kym) 102.
Phenylamylharnstoff (Manuelli u. Comanducci) 824.
Phenylanilketophenylpyrrolidin (Garzarolli-Thurnlackh) 752.
Phenylazoglutakonsäure (Henrich) 702.
Phenylazoglutakonsäureester (Henrich) 702.
Phenylazohydroxytoluid (Bamberger und Tschirner) 190.
Phenylazonaphtol (Bamberger) 199.
Phenylbenzalpyridazon (Thiele) 46.
Phenylbenzilidenbrenzweinsäure (Stobbe) 26.
Phenylbenzimidazol (Japp u. Meldrum) 251.
Phenylbenzimidazolderivate, amidierte (Kym) 655.
Phenylbenzochinon (Borsche) 1114.
Phenylbenzoxazolderivate, amidierte (Kym) 102.
Phenylbenzoylstickstoffchlorid (Chattaway u. Orton) 191.
Phenylbenzylbenzazoxazin (Werner u. Herberger) 908.
Phenylbenzylbrombutyrolaktonessigsäure (Russwurm u. Schulz) 617.
Phenylbenzylcarbonat (Morel) 825.
Phenylbenzylharnstoff (Thiele u. Pickard) 911.
Phenylbenzylkrotonlaktonessigsäure (Russwurm u. Schulz) 617.
Phenylbenzyloxybutyrolaktonessigsäure, Lakton (Russwurm u. Schulz) 617.
Phenylbiazolonthiomethan (Busch) 377; (Busch u. Stern) 663.
Phenylbrenztraubensäure, Einw. v. Ammoniak (Erlenmeyer jr. u. Kunlin) 339.
Phenylbrombutyrolaktonessigsäure (Stobbe u. Heun) 615.
Phenylbromcinnamenylacrylsäure (Thiele u. Rössner) 51.
Phenylbrommilchsäuren, stereoisomere (Erlenmeyer jr. u. Moebes) 750.
Phenylbromphenylharnstoff (Manuelli und Comanducci) 824.
Phenylbromtetrahydronaphtoësäure (Thiele u. Meisenheimer) 52.
Phenylbromtetramethylendisulfon (Autenrieth u. Wolff) 85.
Phenylbutancyantricarbonsäureäthylester (Thorpe u. Udall) 834.
Phenylbutantricarbonsäure (Thiele u. Meisenheimer) 54; (Thorpe u. Udall) 834.
Phenylbutylcarbonat (Morel) 825.
Phenylcamphobenzoyloxypyrazol (Wahl) 386.
Phenylcamphopyrazolon (Wahl) 385.
Phenylcaprylcarbonat (Morel) 825.
Phenylcarbaminsäureguajakylester (Morel) 826.
Phenylcarbaminsäurehydrazid (Thiele und Pickard) 910.
Phenylcarbaminsäuremethylester (Thiele u. Pickard) 910.
Phenylcarbaminsärepentadekylester (Jeffreys) 364.
Phenylcarbaminsäurephenylester (Morel) 826.
Phenylcarbazinsäure, Biazolbildg. (Busch u. Stern) 663.
Phenylcarbazinsäureäthylester (Busch) 377; (Busch u. Stern) 663.
Phenylcarbazinsäurephenylester (Morel) 826.
Phenylcarabazinsaures Kalium (Busch) 377.
Phenylcarbylamin, Überführung in Acetanilid (Pawlewski) 111.
Phenylchinolincarbonsäure (Garzarolli-Thurnlackh) 718.
Phenylchinondiimid (Caro) 190.
Phenylchlorocarbonate, Einw. v. stickstoffhaltigen Basen (Morel) 826. — Rkk. (Morel) 825. 826.
Phenylchlorphenylharnstoff (Manuelli und Comanducci) 824.
Phenylcinnamenylacrylsäure (Thiele und Schleussner) 49. — Dibromid (Thiele u. Rössner) 50. — Reduktion (Thiele und Meisenheimer) 52.
Phenylcrotonsäure, Kondensation mit Pyrocinchonsäureanhydrid (Thiele) 53.
Phenylcyanamid (Stieglitz und Mac Kee) 111.
Phenyldiäthylsulfonpropylthioharnstoff (Posner u. Fahrenhorst) 1000.
Phenyldiaminobenzoxazol (Kym) 102.

Phenyldiamylsulfonpropylthioharnstoff (Posner u. Fahrenhorst) 1001.
Phenyldiazthin (Busch u. Lingenbrinck) 661.
Phenyldicyandioxypyridin (Guareschi) 118.
Phenyldicyanglutakonimid (Guareschi) 118.
Phenyldihydroisolauronolsäure (Blanc) 872.
Phenyldihydrolutidindicarbonsäureester (Guareschi u. Grande) 440.
Phenyldihydronaphtalin (Thiele u. Meisenheimer) 52.
Phenyldihydronaphtoësäure (Thiele) 45.
Phenyldiketopentamethylendicarbonsäurediäthylester (Dieckmann) 284.
Phenyldiketotetrahydrotriazin (Frerichs u. Beckurts) 422.
Phenylendiamin, Einw. v. Benzoïn (Japp u. Meldrum) 1027.
Phenyldimethyläthylamin (Wallach) 1048.
Phenyldimethylakridin (Meyer u. Gross) 713.
Phenyldimethyldiaminoakridin (Meyer und Gross) 713.
Phenyldimethylheptatriënolid (Thiele) 58.
Phenyldimethylthiobiazolinthiol (Busch) 377; (Busch u. Stern) 662.
Phenyldinitrobenzoxazol (Kym) 102.
Phenyldithiobiazolon (Busch u. Stramer) 658.
Phenyldithiobiazolondisulfid (Busch und Wolff) 658.
Phenyldithiobiazolonfuralsulfim (Busch u. Wolff) 658.
Phenyldithiobiazolonmethoxybenzolsulfim (Busch u. Wolff) 659.
Phenyldithiobiazolonpiperonalsulfim (Busch u. Wolff) 659.
Phenyldithiobiazolonsulfamin, Kondensationsprodd. mit Aldehyden u. Ketonen (Busch u. Wolff) 658.
Phenyldithiobiazolonthioäthan (Busch und Stramer) 657.
Phenyldithiobiazolonthioaminonaphtalin (Busch u. Wolff) 658.
Phenyldithiobiazolonthiodiaminobenzol (Busch u. Wolff) 658.
Phenyldithiobiazolonthiol (Busch u. Stramer) 657.
Phenyldithiobiazolonthiomethan (Busch) 376.
Phenyldithiocarbaminsäurebenzylester (Fromm u. Bloch) 646.
Phenyldithiocarbazinsäure (Busch) 660. — Einw. v. Ketonen (Busch u. Stern) 662.
Phenyldithiocarbazinsäuremethylester (Busch u. Lingenbrink) 914.
Phenylenbisphenylimidotriazolin (Cuneo) 432.
Phenylendiamin (Pinnow) 101. — Dialkylglycine als photographische Entwickler (Hauff) 463*. — Einw. auf Acenaphtenchinon (Ampola u. Recchi) 338; v. Benzoïn (Japp u. Meldrum) 251.
Phenylenfurazan (Zincke u. Schwarz) 304.
Phenylessighydroxamsäure (Thiele und Pickard) 910.
Phenylessigsäure (Thiele u. Pickard) 910.
Phenylformylstickstoffchlorid (Chattaway u. Orton) 191.
Phenylfurfurylamin (Marquis) 368.
Phenylglutarsäure (Vorländer u. Kohlmann) 288.
Phenylglutarsäureester (Dieckmann) 653.
Phenylglycidsäure (Erlenmeyer jr. u. Kunlin) 339.
Phenylglycincarbonsäure (Farbenfabriken) 462*.
Phenylglycinyläthoxyphenylharnstoff (Frerichs u. Beckurts) 420.
Phenylglycinyläthylurethan (Frerichs und Beckurts) 421.
Phenylglycinylharnstoff (Frerichs) 420.
Phenylglycinylmethylharnstoff (Frerichs u. Beckurts) 420.
Phenylglycinylphenylharnstoff (Frerichs u. Beckurts) 420.
Phenylglyoxylcarbonsäure (Zincke u. Ossenbeck) 309.
Phenylguajakylcarbonat (Morel) 826.
Phenylharnstoff (Stieglitz u. Mac Kee) 111; (Thiele u. Pickard) 910.
Phenylheptylcarbonat (Morel) 825.
Phenylhydantoin (Frerichs u. Beckurts) 420.
Phenylhydrazidoacetyläthoxyphenylharnstoff (Frerichs u. Beckurts) 422.
Phenylhydrazidoacetylharnstoff (Frerichs u. Beckurts) 422.
Phenylhydrazidoacetylmethylharnstoff (Frerichs u. Beckurts) 422.
Phenylhydrazidoacetylphenylharnstoff (Frerichs u. Beckurts) 422.
Phenylhydrazin, Cuprosalze (Moitessier) 435. — gemischte Verbb. (Moitessier) 110. 841. — Phenylhydrazin, Umwandlung in Diazobenzol (Bamberger) 200. — Wrkg. auf d. Alkylbromide, -chlorde u. -jodide (Allain-Le Canu) 878.
Phenylhydrazinamidooxalessigsäureanhydrid (Anschütz) 107.
Phenylhydrazindicarbonsäuremonoäthylester (Busch) 377; (Busch u. Stern) 663.
Phenylhydrazinglyoxylyläthoxyphenylharnstoff (Frerichs u. Beckurts) 422.
Phenylhydrazinglyoxylylphenylharnstoff (Frerichs u. Beckurts) 422.
Phenylhydrazinzuckerprobe (Neumann) 1083.
Phenylhydrazon (Francis) 665.
Phenylhydroresorcin (Vorländer u. Kohlmann) 288. — Leitfähigkeit (v. Schilling u. Vorländer) 601.
Phenylhydroresorcylsäure, Leitfähigkeit (v. Schilling u. Vorländer) 601.
Phenylhydroresorcylsäureäthylester, Leitfähigkeit (v. Schilling u. Vorländer) 601.
Phenylhydroxylamin (Schmidt) 1110.
Phenylimidomethyltriazolin (Cuneo) 432.
Phenyliminothiokohlensäuredibenzylester (Fromm u. Bloch) 646.

Phenylindol (Angeli u. Spica) 341.
Phenylisoamylcarbonat (Morel) 826.
Phenylisobutters. (Wallach) 1047.
Phenylisobutylcarbonat (Morel) 826.
Phenylisopropylcarbonat (Morel) 826.
Phenylisopropyloxyessigsäure (Mac Kenzie) 189.
Phenylkresylcarbonat (Morel) 826.
Phenyllutidinmonocarbonsäureäthylester (Guareschi u. Grande) 440.
Phenylmethoxyessigsäure (Mac Kenzie) 189. 622.
Phenylmethylbromchlorpyrazol (Michaelis u. Pasternack) 754.
Phenylmethylcamphopyrazolon (Wahl) 386.
Phenylmethylcarbonat (Morel) 826.
Phenylmethylchlorpyrazol (Michaelis und Pasternack) 753.
Phenylmethylchlorpyrazolphosphinsäure (Michaelis u. Pasternack) 755.
Phenylmethylcyklomethenyltriazan (Voswinckel) 767.
Phenylmethylenbrenzweinsäure (Stobbe) 26.
Phenylmethylhydroresorcylsäure, Leitfähigkeit (v. Schilling u. Vorländer) 601.
Phenylmethylisazoxolon (Bülow) 942.
Phenylmethylisopyrazol (Bülow u. Schlesinger) 1112.
Phenylmethylisopyrazoldicarbonsäureester (Bülow u. Schlesinger) 1112.
Phenylmethyljodpyrazol (Michaelis u. Pasternack) 754.
Phenylmethyloxycyklomethenyltriazan (Voswinckel) 767.
Phenylmethylpyrazol (Bülow) 941. 942.
Phenylmethylpyron (Ruhemann u. Cunnington) 608.
Phenylmethylthiobiazolindisulfid, Einw. v. Ammoniak (Busch) 660.
Phenylmonochlorphenylcarbonat (Morel) 826.
Phenylnaphtophenazoniumnitrat (Kehrmann u. Filatoff) 913.
Phenylnaphtylharnstoff (Manuelli u. Comanducci) 824.
Phenylnitrophenylharnstoff (Manuelli und Comanducci) 824.
Phenylnitropyrazol (Hill u. Torrey jr.) 610.
Phenylnitrosophenol (Borsche) 1114.
Phenyloktylcarbonat (Morel) 825.
Phenyloximidoxazolon (Guinchard) 291.
Phenyloxybutyrolaktonessigsäure (Stobbe u. Heun) 615.
Phenyloxycrotonsäure, Umwandlung in Benzoylpropions. (Thiele u. Mayr) 48.
Phenyloxydcarbonsäurethioanilid (Gattermann) 193.
Phenyloxypivalinsäure (Stritar) 761.
Phenylpentadekylthioharnstoff (Jeffreys) 364.
Phenylphenyläthylharnstoff (Thiele u. Pickard) 910.
Phenylphosphinsäurephenylhydrazid (Guichard) 129.
Phenylpiperidinharnstoff (Manuelli u. Comanducci) 824.
Phenylpropenylmalonsäure (Thiele u. Meisenheimer) 55.
Phenylpropiolhydroxams. (Ruhemann und Cunnington) 1017.
Phenylpropiolsäure (Lanser) 768.
Phenylpropiolsäureäther (Nef) 934.
Phenylpropiotsäureureïd (Ruhemann und Cunnington) 1017.
Phenylpropiolsäurehydrobromid (Lanser) 768.
Phenylpropylcarbonat (Morel) 826.
Phenylpropylidenmalonester (Thiele und Meisenheimer) 55.
Phenylpropylidenmalonsäure (Thiele und Meisenheimer) 55.
Phenylpropyloxyessigsäure (Mac Kenzie) 189.
Phenylpyrondicarbonsäureester (Ruhemann u. Cunnington) 608.
Phenylsalicylsäure (Heyl) 97.
Phenylsenföl, Überführung in Acetanilid (Pawlewski) 111.
Phenylsenfölsulfid (Gattermann) 192.
Phenysulfonacetyläthylurethan (Frerichs) 285.
Phenylsulfonacetylamylurethan (Frerichs) 285.
Phenylsulfonacetylharnstoff (Frerichs) 285.
Phenylsulfonacetylisobutylurethan (Frerichs) 285.
Phenylsulfonacetylmethylharnstoff (Frerichs) 286.
Phenyltetraaminoditolylmethan (Meyer u. Gross) 712.
Phenyltetrahydronaphtoësäure (Thiele und Meisenheimer) 52.
Phenyltetramethylendisulfid (Autenrieth u. Wolff) 35.
Phenyltetramethylendisulfon (Autenrieth u. Wolff) 35.
Phenylthiobiazolinthiol (Busch u. Stramer) 657.
Phenylthiocarbazinsäure, Biazolbildg. (Busch u. Stern) 663.
Phenylthiocarbazinsäuremethylester (Busch u. Stern) 663.
Phenylthiocarbazinsaures Kalium (Busch u. Stern) 663.
Phenylthiosemicarbazid (Busch) 660. 1051.
Phenyltoluidinharnstoff (Manuelli u. Comanducci) 824.
Phenyltolyldisulfon (Kohler u. Mac Donald) 719.
Phenyltolylketosulfon (Kohler u. Mac Donald) 719.
Phenyltriazan (Voswinckel) 767.
Phenyltribenzoësäure (Lanser) 768.
Phenyltrimethacetbuttersäure, Leitfähigkeit (v. Schilling u. Vorländer) 601.

Phenyltrimethylenimin (Scholtz) 708.
Phenylurethan (Meiser) 367; (Thiele u. Pickard) 910.
Phenylurethylancarbonsäure(Erdmann)666.
Phenylvinyläthyläther (Nef) 933.
Phenylxylidinharnstoff (Manuelli u. Comanducci) 824.
Phlobaphen aus Traubensamen (Sostegni) 443.
Phloracetophenonäther (v. Kostanecki u. Tambor) 714.
Phloracetophenontrimethyläther(Emilewicz, v. Kostanecki u. Tambor) 715.
Phloroglucin (Nencki) 756. — Homologe, Bindungswechsel (Reisch) 760; Darst. (Cassella u. Co.) 503*; Einw. v. Chlor (Schneider) 759.
Phosphate, (Joffre) 71. — fluorierte (Weinland u. Alfa) 171. — Wrkg. v. Salzsäuregas (Tunnel u. Smith) 929.
Phosphatlager in Japan (Tsuneto) 919.
Phosphatlösungen, Elektrolyse (Fernberger u. Smith) 1187.
Phosphinopentan (Guichard) 129.
Phosphoniteil (Oddo) 1091.
Phosphor, allotrope Modifikationen (Chapman) 359. — Ausscheidung bei d. Säuglingen (de Coninck) 484. — Best. nach L. Reed (Gerhardt) 227. — freier, Best. in Ölen u. Fetten (Louise) 594. — Gewinnung aus freier Phosphors. (Dill) 1072*.
Phosphorazobenzolanilid (Oddo) 1091.
Phosphor-Ketobetaïne (Michaelis u. Köhler) 127.
Phosphoreszierende Spektra (Crookes) 748.
Phosphorige Säure, allgemeine Eigenschaft (Vanino) 930.
Phosphorite, Verarbeitung (Gawalowski) 516.
Phosphoroxybromid Polymerisation (Oddo u. Serra) 1091.
Phosphoroxychlorid,Polymerisation(Oddo u. Serra) 1091.
Phosphoroxyxdichlormonoaldehyd (Oddo) 1091.
Phosphorpentabromid, Dissociation in organ. Lösungsmitteln (Kastle u. Beatty) 9.
Phosphorpentachlorid (Oddo u. Serra) 1092.
Phosphorsäure, Ausscheidung nach Kastration (Schulz u. Falk) 60. — Best. (Ulsch) 538; (Herzfeld) 1139; im Hawaiiboden (Maxwell) 65; in d. Thomasschlacken Aschman) 142. — citronensäurelösliche, Best. (Maercker) 538.
Phosphorsuboxyd, Nichtexistenz (Chapman u. Lidbury) 1041.
Phosphorsulfochlorid (Oddo u. Serra) 1091.
Phosphorwasserstoff, Best. in Gasgemischen (Joannis) 142; (Ribau) 227. — Einw. auf Kupfer, Kupferoxydul u. ammoniakalische Lsgg. von Kupfersalzen (Rubenovitch) 176. — Entfernung aus d. Rohacetylen (Göttig) 281.
Photographien, Entwickeln u. Fixieren (Ellon u. Co.) 1076*. — farbige (Eastman) 637*. — kolorierte, Darst. (Kugler) 894*.
Photographische Entwickelung, Theorie (Abegg) 275. — Mattpapiere (Baermann) 501*. — Platten, Auswechseln bei Tageslicht (Kuberek u. Dobers) 893*. — Papiere, Packpapier (Limburg u. Müller) 499*.
Photokeramisches Schmelzfarbenreliefbild (Pietzner) 894*.
Phototropie (Marckwald) 953.
Phtalaldehydsäurehydrazonjodäthylat (Paul) 375.
Phtalamidsäure, Methylester (Nachenius) 865.
Phtalanilsäure (Meyer u. Sundmacher) 384.
Phtalazin (Paul) 374.
Phtalazon, Abkömmlinge (Paul) 374.
Phtalbenzotoluid (Hanschke) 388.
Phtaliddimethylketon (Fulda) 870.
Phtalidmethylphenylketon (Fulda) 870.
Phtalidmethylphenylketoxim (Fulda) 871.
Phtalimidoacetonamylmerkaptol (Posner u. Fahrenhorst) 1000.
Phtalimidoacetonbenzylmerkaptol (Posner u. Fahrenhorst) 1001.
Phtalimidoacetondiamylsulfon (Posner und Fahrenhorst) 1000.
Phtalimidoacetondiphenylsulfon (Posner u. Fahrenhorst) 1001.
Phtalimidoacetonphenylmerkaptol (Posner u. Fahrenhorst 1001.
Phtalphenylamidsäure, Methylester (Hoogewerff u. Van Dorp) 865.
Phtalsäure (Vongerichten) 774.
Phtalsäureanhydrid (Stephan) 667.
Phtalsäuredithiotrimethylenester (Autenrieth u. Wolff) 34.
Phtalsäureester, Kondensation mit Glutarsäureester (Dieckmann) 652.
Phtalsäuren, Anilinsalze (Graebe u. Buenzod) 372.
Phtaltoluid (Hanschke) 388.
Phalylcampheroxim (Frankforter u. Glasoe) 209.
Phtalylglutarsäurediäthylester(Dieckmann) 652.
Phtalylphenylglutarsäureäthylester (Dieckmann) 653.
Phyllocyanin (Bode) 529; (Marchlewski) 588.
Phylloporphyrin (Bode) 529; (Marchlewski) 588.
Phyllotaonin (Marchlewski) 588.
Phylloxanthin (Bode) 529. 1126.
Phytoarginin (Gulewitsch) 121.
Phytosterin, krystallographische Unters. (Tietze) 395. — Verbleib im Tierkörper (Virchow) 395.
Pichapparat (Reinhold) 891*.
Pichmaschine (Bromig u. Fehr) 891*.
Pigmentbilder (Vaucamps) 501*.
Pikolin (Hohenemser u. Wolffenstein) 776;

(Marcuse und Wolffenstein) 776. — Aminolyse (Goldschmidt u. Salcher) 6. Derivv. (Hess) 388.
Pikoline, Haloide u. Perhaloide (Murrill) 876.
Pikrylaminothiophenol (Kehrmann) 912.
Pikrylxylylhydrazin (Willgerodt u. Klein) 655.
Pilocarpin (Jowett) 441.
Pilzgifte, blutzersetzende (Kobert) 781.
Pimelins. (Komppa) 1016.
Pinakolin $C_{10}H_{18}O$ (Meiser) 368. — Derivv. (Carlinfanti) 418.
Pinakolinoxim (Markownikoff) 180.
Pinen, Konst. (Wagner u. Slawinski) 436. — Oxydation (Wallach u. Schäfer) 1052.
Pinenchlorhydrat, optische Drehung (Long) 557.
Pinenhaloidhydrate, Beziehung z. d. Haloidanhydriden d. Borneols (Wagner und Brickner) 806.
Pinenhydrochlorid (Wagner u. Brickner) 806.
Pinol (Wallach) 113.
Pinolbisnitrosochlorid (Wallach u. Sieverts) 113.
Pinolglykol (Wagner u. Slawinski) 437.
Pinolglykolchlorhydrin (Wagner und Slawinski) 437.
Pinolisonitrosochlorid (Wallach u. Sieverts) 113.
Pinolnitrosochlorid (Wallach u. Sieverts) 113.
Pinolol (Wallach, Stiehl u. Sieverts) 113.
Pinoloxyd (Wagner u. Slawinski) 436.
Pinoltribromid, Umwandlungsprodd. (Wallach, Stiehl u. Sieverts) 113.
Pinonsäure, optisches Verh. (Fock) 749.
Pipekolin (Hohenemser u. Wolffenstein) 776.
Piperazin (Berthelot) 1102.
Piperidid (Posner) 1057.
Piperidin (Howard u. Marckwald) 366.
Pyridin Chlorderivv. (Sell u. Dootson) 1055.
Piperidin, elektrolytische Darst. (Merck) 982*.
Piperidinbasen, acylierte, Einw. v. H_2O_2 (Auerbach u. Wolffenstein) 775.
Piperidinbromhydrat, Krystallform (Wedekind) 17.
Piperidinreihe, Stereochemie (Hohenemser und Wolffenstein) 775; (Marcuse und Wolffenstein) 776.
Piperidinthioharnstoff (Wallach) 306.
Piperidylmaleïnsäureester (Ruhemann und Cunnington) 1017.
Piperil (Biltz u. Wienands) 586.
Piperildioxim (Biltz u. Wienands) 586.
Piperilmonoxim (Biltz u. Wienands) 586.
Piperilosazon (Biltz u. Wienands) 586.
Piperonalaldimchlorhydrat (Busch u. Wolff) 659.
Piperonalcampher (Haller u. Müller) 117.
Piperonylcampher (Haller) 115.
Piperonylidencampher (Haller) 115.
Piperonylalkohol (Haller) 115.
Pipette (Weißgerber) 735*.
Pittizit (Kovár) 679.
Plagioklase, Konstatierung d. optischen Anomalien (v. Fedorow) 786.
Plasmon (Wintgen) 1130.
Platanenblätter, Gehalt an Nährstoffen (Tucker u. Tollens) 915.
Platin, komplexe Salze (Vèzes u. Goguel) 17. — Lagerstätten am Ural (Saytzeff) 220. — Legierungen mit Cd, Zn und Mg (Hodgkinson, Waring u. Desborough) 1046. — Trennung v. Gold (Vanino u. Seemann) 820.
Platinapp. zur Aschebest (Heraeus) 1039*.
Platinchlorid, elektrolytisches Verh. (Dittenberger u. Dietz) 521.
Platindrähte, eingeschmolzene, einfacher Schutz (Palmaer) 898.
Platinoxalatoverbindungen (Werner und Grebe) 698.
Platte, elastisch biegsame (Erhardt) 599*.
Plumierid (Franchimont) 879.
Polarisation, galvanische in d. Legg. der Alkalisulfate (Jahn) 3.
Polarisationsapparat, aichungsfähiger (Bruhns) 403.
Polarisationsinstrumente, Skaleneinrichtung (Neumann) 952*.
Polarit (Gebek) 725.
Poleyöl, physiol. Wirkung (Martius) 1031.
Polklemmen (Rotschky) 799*.
Polyaspartsäuren (Schiff) 301. 476. — Desamidierung (Schiff u. Sevieri) 301.
Polyazofarbstoffe aus γ-Amidonaphtolsulfos., Darst. 328*. — (Cassella u. Co.) 638; Neuerung in Darst. (Cassella u. Co.) 924*.
Palyazoverbb. (Meldola u. Williams) 1113.
Polystichalbin (Hausmann) 919.
Polystichocitrin (Hausmann) 919.
Pomeranzenöl, Analyse (Soldaini u. Bertè) 850. — terpenfreies (Idris) 441.
Porzellan, ägyptisches (Le Chatelier) 595.
Posidonia caulini (Chancel) 529.
Positivlichtpauspapier (Chem. Fabr. auf Aktien) 501*.
Potentialdifferenzen zwischen Metallen u. nicht-wss. Legg. ihrer Salze (Kahlenberg) 691.
Pottaschelaugen, Reinigung u. Anreicherungen (Moog) 983*.
Powellitkrystalle aus Michigan (Palache) 71.
Praseodym, Best. (Muthmann u. Stützel 932. — Spektralanalyse (Muthmann u. Stützel) 931.
Prelldrähte, Reinigungsvorrichtung (Bleizinger) 735*.
Preßgaserzeuger (Lecomte u. Loeser) 853*.
Preßsteine, gemusterte, Darst. (Berliner Kunstdruck- u. Verlagsanstalt) 814*.*
Preßwalzen, Heizvorrichtung (Hoepfner) 895*.

Probe, Bremer'sche (Schneider) 266.
Proja (Zega u. Majstorović) 319.
Projara (Zega u. Majstorović) 319.
Propenylaminophenylbenzimidazol (von Niementowski) 105.
Propenylverbb., Dibromide, Einw. v. Natriummethylat (Pond, Maxwell u. Norman) 1117.
Propionäthylbenzol (Klages u. Lickroth) 95.
Propionsäure, Bromester, Einw. v. CH_3ONa (Bischoff) 247.
Propionylanisol (Klages u. Lickroth) 95.
Propionylbenzol (Klages u. Lickroth) 95.
Propionyleugenol (Merck) 927*.
Propionylpentaäthylbenzol (Klages und Lickroth) 96.
Propionylpiperidin (Auerbach u. Wolffenstein) 775.
Propionylpseudocumol (Klages und Lickroth) 96.
Propiophenoncarbonsäure (Paul) 374.
Propyläthylen, Nitrosate (Ipatjew und Ssolonina) 178.
Propylchlorid, Einw. v. Chlor (Mouneyrat) 336.
Propylchlorphosphin (Guichard) 128.
Propylen (Tanatar) 287; (Mouneyrat) 336. — Kp. u. F. (Ladenburg u. Krügel) 241.
Propylenbromid (Berthelot) 802.
Propylenchlorid (Mouneyrat) 336.
Propylendiamindiamminplatochlorid (Werner, Spruck, Megerle und Pastor) 606.
Propylendiaminnikelrhodanid (Werner, Spruck, Megerle u. Pastor) 606.
Propylendiaminverbindungen von Salzen zweiwertiger Metalle (Werner, Spruck, Megerle u. Pastor) 603.
Propylglykol, Oxydation durch Bromw. (Kling) 475.
Propylhydroxylamin (Pierron) 700.
Propylisoeugenol (Pond, Maxwell u. Norman) 1117.
Propylnitrolsäure (Ponzio) 33.
Propyloxychlorphosphin (Guichard) 128.
Propyloxyhydrochinontrimethyläther (Klages) 94.
Propylphenol, Methyläther (Klages) 94.
Propylphenolmethyläthersulfosäure (Klages) 94.
Propylphosphinige Säure (Guichard) 128.
Propylphosphinsäure (Guichard) 129.
Propylpipekolin (Hohenemser u. Wolffenstein) 776.
Propylpiperidin (Auerbach u. Wolffenstein) 774.
Propylsulfochlorphosphin (Guichard) 128.
Protagon, quantitative Beziehungen zum Nervenmark (Noll) 260.
Protamine (Markowin) 838.
Proteïde d. Linse (Osborne u. Campbell) 558.
Proteïdin (Emmerich u. Loew) 135.
Proteïnkörper, bestimmte Verbb. (Osborne) 342.
Proteïnsubstanzen, Abscheidung von den Fleischbasen (Wiley) 586.
Proteosen, Löslichkeit in Alkohol (Effront) 441.
Protogelatose (Sacharoff) 723.
Prototoxoide (Madsen) 625.
Pseudocinchonin (v. Arlt) 772; (Skraup) 778.
Pseudecinchonincinchotin (v. Arlt) 772.
Pseudocumolsulfhydrat (Cohen u. Skirrow) 648.
Pseudocumylsulfid (Cohen u. Skirrow) 648.
Pseudodicotoin (Hesse) 993.
Pseudographitsäure (Staudenmeier) 1041.
Pseudoitakonanilsäure (Garzarolli-Thurnlackh) 750.
Pseudonukleïne (Giertz) 559.
Pseudoozokerit (Förtsch) 221.
Pseudosäuren (Fulda) 870.
Pseudoviolursäure (Guinchard) 291.
Pulegon (Klages) 945.
Pulver, rauchschwaches, Stabilität (Hoitsema) 547.
Pulverförmige Stoffe, Speisevorrichtung (Kaempff) 785*.
Pulverladungen für Patronen (Explosivstoff-Werke Spiralit) 463*.
Pulvinsäure (Zopf) 55.
Puppenservice, gesundheitsschädlich (Gärtner) 969.
Purinkörper, Isolierung aus Harn (Krüger u. Schmidt) 903.
Purpurin, Kondensationsprodd. (Farbenfabriken) 550*,
Putzmittel (Hirsch) 896*.
Puzzolane (Giorgis u. Alvisi) 490.
Pyknometer nach Glatzel (Göckel) 2. — Sprengel'sches (Minozzi) 82. 505.
Pyocyanase Emmerich u. Loew) 135.
Pyocyanin (Boland) 265.
Pyoxanthin (Boland) 265.
Pyoxanthose (Boland) 265.
Pyramidon, Rkk. (Hoffmann) 840. — Schicksal im Tierkörper (Hoffmann) 840.
Pyrazol (v. Pechmann u. Seel) 706.
Pyrazoldicarbonsäure (v. Pechmann und Seel) 706.
Pyrazolon (Klages u. Fanto) 112.
Pyridin, Aminolyse (Goldschmidt und Salcher) 6. — Jodzimmtsäuresalz (Ortoleva) 527.
Pyridinchlorchromat (Meyer u. Best) 1045.
Pyridindinitrophenylchlorid (Vongerichten) 967.
Pyrimidin (Gabriel u. Colman) 108.
Pyrimidincarbonsäure (Gabriel u. Colmän) 110.
Pyrit (Miers, Hartley u. Dick) 786.
Pyrogallol (Rózycki) 757.
Pyrogallolmonoacetat (Knoll & Co.) 1037*.
Pyrogallolsuccineïn (v. Georgievics) 758.

Pyrographitsäure (Staudenmaier) 1041.
Pyrophosphorylchlorid (Oddo) 1091.
Pyrotraubenaminophenyltolimidazol (von Niementowski) 104.
Pyrrodiazol, Beziehungen zum Benzol Pyridin u. Pyrrol (Andreocci) 647. — sauerstoffhaltige Verbb. (Andreocci und Mannino) 647.
Pyrrol, Einw. v. Diazoessigester (Piccinini) 425.
Pyrrolidin (Howard u. Marckwald) 366.
Pyrrolidinderivate, Bildg. aus Triacetonamin (Pauly u. Rossbach) 368.
Pyrrolinderivate, Bildg. aus Triacetylamin (Pauly u. Rossbach) 368.

Quarztrachytandesit (Milch) 789.
Quecksilber, Chemie (Ley u. Kissel) 165. — maßsanalytische Best. (Feit) 145. — Reinigen (Palmaer) 81. — wasserlösliches, Darst. (Chem. Fab. v. Heyden) 159*. — Wiedergewinnung aus Salbe (Russwurm) 627.
Quecksilberdiammoniumjodid, Dissociation (François) 520.
Quecksilberdimethyl (Berthelot) 586.
Quecksilberdiphenyl (Berthelot) 587.
Quecksilberluftpumpe, automatische (Friedrichs) 81.
Quecksilberoxyd, Dissociation (Pélabon) 15.
Quecksilberphenylacetylen (Nef) 936.
Quecksilberstickstoffverbindungen (Pesci) 699. — organ. (Denigès) 1057.
Quetschhahnklemme (Gawalowski) 139.
Quittenpektin (Bourquelot) 32.
Quittensamen, fettes Öl (Herrmann) 448.

Racemische Fll., Charakterisierung (Kipping u. Pope) 1123; Unterscheidung v. nichtracemischen (Pope u. Peachey) 1124. — Verbb., Spaltung in die aktiven Bestandteile (Marckwald und Mac Kenzie) 802; in ihre aktiven Bestandteile (Walden) 904.
Racemkörper, Erkennung (Ladenburg) 245; (Roozeboom) 802; (Kipping u. Pope) 803.
Radioaktive Substanz (de Haën) 511; (Debierne) 1003.
Raffinose (Gillot) 129.
Rahmkonserve (Dithmer) 500*.
Raumdesinfektionsversuche (Flick) 397.
Reagens, Hübl'sches, Haltbarkeit (Bolling) 728.
Reaktion, Baudouin'sche (Kerp) 228. — Geschwindigkeit vor vollst. Gleichgew. (Wildermann) 1013. — Schnelligkeit (Wildermann) 241.
Reaktionen, chem., sterische (Paal und Haertel) 373; Hinderung (Scholtz) 708. — im direkten Lichte (Rohland) 357. — unter hohen Drucken (Hite) 508.
Reaktionsgeschwindigkeit (Bodenstein) 331. — elektrische (Cohen) 465.
Rechts-Benzylidencampher, enantiomorphe Struktur (Minguin) 116. — -Limonen (Kremers u. Hendricks) 126.
Reduktion durch elektrolytisch abgeschiedene Metalle (Binz u. Hagenbach) 1066.
Reduktionskölbchen, Aufsatz mit Heberverschluſs (Göckel) 506.
Reduzierapparat, vereinfachter (Shimer) 632.
Regulierspund, mehrkammeriger (Schlüter) 891*.
Rektifizierkolonne (Pampe) 892*.
Resorcin (Gurewitsch) 757. — Kondensation mit Oxals. (Hewitt u. Pitt) 93.
Resorcintricarbonsäureester (Errera) 1020.
Resorcyldiäthylätherssäurethioanilid (Gattermann) 192.
Rettigsirup, jodhaltiger (Eury) 625.
Retortenofen zur Darst. v. Leuchtgas (de Micheroux) 855*.
Rettigöl (Gadamer) 993.
Rhabarberhydranthron (Hesse) 998.
Rhabarberon (Hesse) 998.
Rhabarberstoffe (Hesse) 998.
Rhamninase (Tanret) 1101.
Rhamninit (Tanret) 1101.
Rhamninose (Tanret) 1100.
Rhamninotrionsäure (Tanret) 1101.
Rhapontin (Hesse) 998.
Rheïn (Hesse) 998.
Rhodamin (Meyer u. Sundemacher) 384.
Rhodanacetyläthylurethan (Frerichs) 286.
Rhodanacetylamylurethan (Frerichs) 287.
Rhodanacetylharnstoff (Frerichs) 287.
Rhodanacetylmethylharnstoff (Frerichs) 419.
Rhodanacetylphenylharnstoff (Frerichs) 420.
Rhodanatokobaltiake (Werner) 986.
Rhodanatonitritotetramminsalze (Werner) 987.
Ricinusöl mit Mineralölen u. W. mischbar (Chem. Fab. Nördlinger) 856*.
Ringofen (Eckardt) 599*; (Baumann) 816*; (Fienbarg) 1074*. — mit Heizwänden (Diesener) 815*; Seitenfeuerung (Witte) 498*. — für stetigen Betrieb (Lipschitz) 814*.
Ringschlüsse unter Abspaltung aromatisch gebundener Nitrogruppen (Werner und Herberger) 907.
Röhrentrockner (Schulz) 736*; (Freund) 814*.
Roggen, Veränderungen beim Schimmeln u. Auswachsen (Scherpe) 398.
Roheisen, Best. d. S (Thill) 493; (Moore) 1139. — Darst. (Tschernoff) 158*.
Rohfaser, Best. (Kellner, Hering u. Zahn) 1038.
Rohfilicin (Hausmann) 919.
Rohpetroleum, Entflammbarkeit (Holde u. Pelgry) 546.
Rohrzucker, Drehungsvermögen (Mascart u. Bénard) 249. — spez. Drehung (Wiley)

405. — Verbreitung in d. Pflanzen (Schulze) 258.
Rohrzuckerlösungen, Elektrolyse (Ulsch) 81.
Rohsaft, Vorscheideverfahren (Stutzer und Wernekinck) 278*.
Roscoelith (Hillebrand, Turner u. Clarke) 222.
Rosenblätterpektin (Bourquelot) 32.
Rosindulin, achtes und neuntes Isomere (Kehrmann u. Filatoff) 913.
Rottlerin (Perkin) 256. 624.
Rotwein, Gewinnung v. Reinhefen (Müller-Thurgau) 1057.
Rubidium, Persulfate (Foster u. Smith) 931. — thermische Deformation d. krystallisierten Sulfats (Tutton) 783.
Rubidiumdifluortellurat (Weinland u. Alfa) 172.
Rubro-Carnit (Frühling) 319.
Rubeanwasserstoff, Kondens. mit Aldehyden u. Basen (Wallach) 1024.
Rüböl, Veränderung bei Stehen (Gripper) 284.
Rückflufskühler (Kob u. Co.) 787. — für Bechergläser (Göckel) 2.
Rückschlagventil für Wasserstrahlluftpumpen nach Bölsing (Kaehler und Martini) 506.
Rührelektrode nach R. Berlin (Kaehler u. Martini) 506.
Rührer nach Priesemuth (Kaehler u. Martini) 577.
Rührwerk für Tellertrockner (Zschocke) 78*.
Rundsiebpapiermaschinen (Zeyen) 894*.
Ruthenium, Verbb. (Antony u. Lucchesi) 472. 648.
Rutheninumkaliumnitrit (Brizard) 472.

Saccharimeter, geaichte (Claassen) 139.
Saccharin (Fahlberg) 928*. — Nachw. im Bier (Rössing) 274. — Wertbest. (Reid) 231.
Saccharomyces apiculatus (Müller-Thurgau) 916.
Saccharose, Kobaltverbb. (Herzog) 526.
Säugling, künstl. Ernährung (Rubner, Heubner, Bendix, Spitta u. Wolpert) 445. — Wachstumsgeschwindigkeit (Abderhalden) 262. — Zus. d. Asche (Abderhalden) 262.
Säure $C_7H_7BrO_3$ (Boehm) 427. — $C_{10}H_{12}O_3$ (Gattermann) 192. — $C_{10}H_{14}O_2$ (Jagelki) 207. — $C_{12}H_{22}O_4$ (Komppa) 1016. — $C_{22}H_{20}O_2$ (Goldschmiedt u. Knoepfer) 866.
Säureanhydride, Einw. v. Sulfocarbanilid (Dunlap) 191.
Säurechloride, Flüchtigkeit (Henry) 246.
Säuren, Best. (Ulsch) 587. — Demonstration d. relativen Stärke (de Bruyn) 862. — einbasische, d. Zuckergruppe (Ruff) 703. — organ., Einw. anorgan. Metallss. (Rosenheim) 23. 182; Verbb. m. Schwefels. (Hoogewerff u. Van Dorp) 21. — schwache, Änderungen d. Stärke durch Salzzusatz (Arrhenius) 830.
Säure-Schwarzblau (Gassmann) 481.
Safraninozofarbstoffe Darst. (Farbwerke) 1086*.
Safranine, Darst. (Aktienges. f. Anilinfab.) 640*.
Sagapen, Analyse (Dieterich) 542.
Salamanderalkaloide (Faust) 718.
Salazinsäure (Zopf) 56.
Salbenartiges Präparat mit d. wirksamen Bestandteilen d. Birkenblätter und d. Johanniskrautes (Krause) 981*.
Salicylaldehyd, antiseptische Wrkg. (Salkowski) 674.
Salicylaldehyd, Verbrennungswärme (Delépine u. Rivals) 827.
Salicylaldehydnitrophenylhydrazon (Rougy) 202.
Salicylanilid (Cohn) 1113.
Salicylanilidacetsäure (Cohn) 1113.
Salicylanisididacetsäure (Cohn) 1113.
Salicylhydramid, Verbrennungswärme (Delépine u. Rivals) 827.
Salicylphenetidid (Cohn) 1113.
Salicylsäure, Nachw. durch H_2O_2 (Ridenour) 848.
Salicylsäuremethylester (Schimmel & Co.) 881.
Salipyrine, metallische (Schuyten) 38.
Salophen, Identitätsrkk. (Goldmann) 145.
Salpeter, Mikroorganismen bei d. Bildg. (Stutzer u. Hartleb) 448. — Zers. im Boden (Krüger u. Schneidewind) 489.
Salpetersäure, Best. (Pool) 227; in den natürl. Wässern (Winkler) 142. 320; im W. (Busswurm) 593; (Hönig) 1032. — Demonstrationsdestillationen (Francke) 575. — Dissociationsvorgänge bei den Alkyläthern (Nef) 958. — Elektrolyse (Freer u. Higley) 8. — rauchende, Darst. (Vanino) 9. — Reduktion (Freer und Higley) 8. — reine, Darst. (Skoglund) 800*.
Salpetersäurereaktion mit Diphenylamin (Cimmino) 791.
Salpetrige Säure, Best. in den natürlichen Wässern (Winkler) 142. 320.
Salzablagerungen, ozeanische, Bildungsverhältnisse (Van't Hoff u. Meyerhoffer) 76. 1003; (Van't Hoff u. Dawson) 401.
Salze, Gewinnung aus ihren Lsgg. (Goddin) 497*. — innere (Bredig u. Winkelblech) 354. — komplexe (Abegg) 469. — thermische Effekte der Verdünnung (Dunnington u. Hoggard) 693.
Salzsäure, Best. im Mageninhalt (Siringo) 538.
Salzsee v. Urmi, W. (Günther u. Manley) 568.
Salzlösungen, Elektrolyse (Rhodin) 80*.

Samandaridin (Faust) 718.
Samandarin (Faust) 718.
Sammelbatterien, Ladungsmelder (Strasser) 80*.
Sammelelektroden, Darst. (The Porous Accumulator Comp.) 464*.
Sammler, Doppelelektrode (Tribelhorn) 80*. — elektrische, Darst. v. Elektrodenplatten (Marquard) 80*; wirksame Masse (Boehringer Sohn) 1040*. — elektrischer (Smith u. Willis) 982*.
Sammlerbatterie (Lindner) 1040*.
Sammlerbatterien (Faber) 464*.
Sammlerelektrode (Mérian) 80*. — (The Crowdus Accumulator Syn. Lim.; Akkumulatoren- u. Elektrizitätswerke) 799*.
Sammlerelektroden (Bennert) 799*. — Gasabzugsschlote (Helmes) 79*.
Sanatol (Kornauth) 1132.
Sandarak, Analyse (Dieterich) 541.
Sandarakharz, Fälschung (Dieterich) 570.
Sandstein v. Augusta County (Miller jr.) 789.
Santonige S. (Andreocci u. Alessandrello) 127.
Santonin (Wedekind) 126; (Francesconi) 995. — Best. (Katz) 323. — Rk. mit Eisenchlorid (Bertolo) 809.
Santoninoxim (Wedekind) 126.
Santonsäure (Francesconi) 995.
Santonsäureäthylesteroxim (Wedekind) 126.
Santonsäuremethylester, Oximierungsprodd. (Wedekind) 126.
Santoren (Francesconi) 997.
Santoron (Francesconi) 997.
Santoronsäure (Francesconi) 995.
Santorsäure (Francesconi) 996.
Saturationsapparat (Limpricht) 1075*.
Sauerstoff, Austausch mit d. Halogenen (Berthelot) 243. — Best. in W. (Gerland) 140; (Mutschler) 225; (Zetsche) 727. — Entwickelung (Sodeau) 243. — Menge in d. Atmosphäre (Stoney) 7. — Reinigungsapp. (Bolm) 272. — spez. Gew. (Ladenburg u. Krügel) 2. — Verb. mit Stickstoff (Berthelot) 412. — vierwertiger (Kehrmann) 911. — Vierwertigkeit (Collie u. Tickle) 185. 370. — komprimierter, Anw. bei Elementaranalyse (Benedict u. Tower) 139. — Kp. u. F. (Ladenburg u. Krügel) 241.
Scammonium, Verfälschung mit Bleiglanz u. Stärke (Baucher) 582.
Schachbrettraster für autotypische Zwecke (Levy) 898*.
Schachtöfen (Cramer) 1074*.
Scheelit (Hoffmann) 74.
Scheidetrichter (Stöber) 162.
Schiefsbaumwolle, Stabilität (Hoitsema) 547.
Schilddrüse (Roos) 562. — Jodsubstanz (Blum) 671.
Schilddrüsensubstanz in ungerinnbarem Zustande (Pharmazeutisches Inst. L. W. Gans) 925*.
Schlacken, Best. d. Schwefels (Herting) 885.
Schlammfang für Gichtgasreiniger (Zsc[...] cke) 497*.
Schlammwässer, Filtrieren (Bruch) 9[...]
Schleuderapparat (Aktiebolaget Separ[...] 1007*.
Schleudermühle (Storer, Martin u. Eaton)[...]
Schmelzen, reduzierendes (Siemens u. H[...] ke) 79*.
Schmelzmaschine, rotierende (Goerisch Co.) 598*.
Schmelzofen, elektrischer (Patten) 79*.
Schmelzpunkt, elektrischer App. zur B[...] (Chercheffsky) 452.
Schmelzpunkte von Gemengen optisc[...] Antipoden (Centnerszwer) 742.
Schmelzwasser, Fortleiten (Freundlich) 7[...]
Schmiermittel (Gartzke) 240*.
Schmieröle, Best. d. Flamm- u. Zündpun[...] (Kissling) 890.
Schmiergel v. Virginia (Miller jr.) 784.
Schnellgerbverfahren (Bing) 551*.
Schnitzelpresse (Keil) 930*.
Schnitzelpressen, Prefsflügel (Rötzsch) 5[...]
Schnitzeltrockenvorrichtungen (Bergre[...] 979*.
Schreibtafeln, schwarze emaillierte (T[...] ner) 597*.
Schwammersatzmittel (Pum) 856*.
Schwarzfärbeverfahren (Landauer) 280[...]
Schwefel, Best. in d. antiphylloxerisc[...] Mischungen (Scarlata) 140; im Asp[...] (Peckham) 630; im Eisen, Eisenkies, Schlacken, Kohle, Koks, Asphalt, K[...] schuck u. Gasreinigungsmasse (Herti[...] 885; in Eisenerzen (Meinicke) 140; i[...] Kohlen (Antony u. Lucchesi) 458; Naphta (Lidow) 493; in organ. Ve[...] (Berthelot) 140; im Petroleum (F[...] länder) 406. 629; im Roheisen (M[...] 1139. — Gewinnung aus Calcium[...] (Claus, v. Barbnoff und Hildt) 80[...] Löslichkeit in W. u. Glycerin (Bü[...] 85. — mafsanalytische Best. in Roh[...] Stahl etc. (Thill) 493. — Moleku[...] wicht (Oddo und Serra) 1092. — [...] kalische u. chem. Isomerie (Schaum[...] — Wrkg. d. Natrium- u. Kaliuma[...] niums (Hugot) 580.
Schwefeldioxyd, fl., als Lösungsmi[...] (Walden) 1089.
Schwefelkohlenstoff, Verb. mit Wass[...] und Stickstoff (Berthelot) 411. — [...] brennung (Dixon u. Russel) 86.
Schwefelsäure, Best. (Meinecke) 1[...] (Küster u. Thiel) 226; (Ulsch) 5[...] eisenreichen Substanzen (Meineck[...] bei Ggw. v. Eisen (Lunge) 593. — [...] in den Ver. Staaten (Gilchrist) 2[...] Dissociationsvorgänge bei d. Alky[...] (Nef) 958. — Hydrate (Biron) 4[...] mafsanalytische Best. (Litterschei[...] Feist) 973. — Rkk. mit den Ele[...] (Adie) 8. — verdünnte, Ionen (Starc[...]

ıwefeltherme v. Deutsch-Altenburg Ludwig u. Panzer) 402.
ıwefelwasserstoff, App. zur Entwickelung Gawalowski) 507. — Bildg. aus d. Elenenten (Bodenstein) 331. — thermisches Verh. (de Forcrand) 244.
ıwefelwasserstofffällungen, Erleichterung Meade) 138.
ıwefligeSäure, fl., Einw. auf Eisen (Lange) 75; Gewinnung aus Calciumsulfat (Claus, r. Barbnoff u. Hildt) 800*; s.: Schwefellioxyd.
ıwefligosmiumsaure Salze (Rosenheim u. Sasserath) 522.
ıweinefett, amerikanisches, hohe Jodahlen (Kohlmann) 323.
ıweineschmalz, Fälschung mit Baumvollsamenöl (Prager) 971
ombron (Bang) 393.
ıalose (Schulze) 258.
de, Bleichen (Spindler) 550*.
denartige Glanzeffekte auf Baumwolloder Leinenstoffen, Darst. (Farbwerke) 550*.
fe (Weber u. Seeländer) 1075*.
fen (M. u. E. Schaaf) 1006*.
fenanalyse (Shukoff u. Nogin) 1140.
kretbildung im Wund- und Kernholze Tschirch u. Will) 442.
krete (Tschirch) 315. 442.
len, Einw. des Natriumammoniums und Kaliumammoniums (Hugot) 515. — in d. Fumarolenprodd. der Vesuveruption vom 3. Juli 1895 (Matteucci u. Giustiniani) 491.
lenate, fluorierte (Weinland und Alfa) 171. — Wrkg. v. Salzsäuregas (Tunnel u. Smith) 929.
lenige Säure als Reagens auf Opium Mecke) 683.
lenosamate, Nichtexistenz (Divers und Hada) 91.
lenwasserstoff, Bildg. und Zers. (Bodenstein) 468.
micarbazon (Trasciatti) 801.
nföl (Schimmel u. Co.) 880. — Gehaltsbest. (Gadamer) 457.
nföle, Entwickelungsbedingungen (Joergensen) 136. — aus käuflichen Rapskuchen (Joergensen) 781.
nfspiritus, Gehaltsbest. (Gadamer) 457.
nsibilationsversuche mit metallischem Silber (Abegg u. Herzog) 275.
rumalbumin, Molekulargröſse (Vaubel) 391. — Verdauung (Zunz) 561.
rumglobulin, Verdauung (Zuntz) 561.
samin (Bömer u. Winter) 730.
samöl, Farbenrkk. (Bellier) 453. — Nachw. (Bömer u. Winter) 729.
samölreaktion (Kerp) 229. — Bishop'sche (Kreis) 887.
squiterpene (Schimmel u. Co.) 880. — Charakterisierung und Klassifizierung (Schreiner u. Kremers) 943.
Setzmaschine (Morschheuser) 79*.
Sicherheitsvorrichtung, Vermeidung gg. d. Zurücktreten v. W. in Rezipienten, die luftleer gemacht sind (Chattaway) 82.
Sichtmaschine (Dietz) 812*.
Siedeapparat, Beckmann'scher (Bigelow) 1081.
Siedepunktskurve, Minimum (Pettit) 694.
Siedepunktskurven (Haywood) 410. 1088.
Siedepunktstabellen, Berichtigung (Dühring) 742.
Siedetemperatur d. Verbb. d. allgemeinen Formel $CH_3-(CH_2)_n-R$ (Boggio-Lera) 509.
Silber, Best. auf versilberten Kupfergegenständen (Girard) 975. — güldisches, elektrolytische Scheidung (Dietzel) 544. — metallisches, Darst. aus Halogensilber (Vanino) 159*.
Silberbromid, freie Energie (Weber) 695.
Silberchlorid, freie Energie (Weber) 695.
Silberhalogensalze, wasserlösliche (Chem. Fabr. v. Heyden) 497*.
Silberjodid, Veränderung im Licht (Scholl) 165.
Silberkeimtheorie (Mercator) 733.
Silberkeimwirkung beim Entwickelungsvorgang (Schaum) 276.
Silbernitrat, ammoniakalisches (Berthelot u. Delépine) 554.
Silbersubbromid im latenten Lichtbilde (Eder) 277.
Silbersulfophosphid (Ferrand) 383.
Silicium, Analyse (Bornträger) 494. — graphitartiges, Darst. (Hyde) 553. — Wrkg. des Chlors auf ein Gemisch mit Kiesels. u. Thonerde (Vigouroux) 553.
Siliciumchlorid (Vigouroux) 553.
Siliciumchloride, Einw. v. Ammoniak und Aminen (Lengfeld) 173.
Siliciumhaltige organ. Verbb. (Kipping u. Lloyd) 257.
Siliciumtetraäthyl (Kipping u. Lloyd) 258.
Silicononan (Kipping u. Lloyd) 258.
Silikate, Aufschlieſsung durch Borsäureanhydrid (Jannasch und Weber) 222. — Einw. v. Schwefelwasserstoff (Didier) 70. — natürliche, Wasserlöslichkeit (Steiger) 69.
Sirupe, alte (Andrlík) 460.
Skatolcarbonsäure, neue Rk. (Gnezda) 320.
Skopareïn (Perkin) 126.
Skoparin (Perkin) 126.
Smithsonit v. Arkansas (Miller jr.) 784.
Sobrerythrit (Wagner u. Slawinski) 436.
Soda, Darst. in kleinkrystallinischem Zustande (Dekker) 813*.
Solanaceenalkaloide (Hesse) 992.
Solanthsäure (Bräutigam) 669.
Sortiermaschinen (Martini) 812*.
Soson (Neumann) 969.
Spaltpilzgärungen (Emmerling) 346.
Speichel, Wrkg. (Kübel) 345.

Spermatocelenflüssigkeit (Vertun) 624.
Sphärostilbit (Prior) 270.
Spiräin (Beijerinck) 259.
Spiritus Cochleariae (Gadamer) 532. — Formicarum (Kühl) 532.
Spitzenelektroden (Kellner) 799*.
Spreewasser, Veränderungen (Dirksen u. Spitta) 131.
Sprengstoffe mit Ammoniumperchlorat (Alvisi) 461. 548. 734. — wasserdichte, Darstellung (v. Stubenrauch) 893*.
Stachelbeerenpektin (Bourquelot) 32.
Staphisagroidin (Ahrens) 210.
Stärke, Best. in Hefe (Bruylants u. Druyts) 154; in Hefen (Crispo) 852; Schnellmethode (Crispo) 851. — lösl. (Skraup) 752. — Trennung vom Kleber (Keil) 279*. — Verdauung im Magen d. Hundes (Friedenthal) 1030. — Verzuckerung (Pottevin) 644.
Stärkekörner, Rückbildung aus Lsgg. (Rodewald u. Kattein) 419.
Stärkelösungen, Darst. (Rodewald u. Kattein) 419.
Stärkezucker, Darst. aus Stärke mittels Flufssäure (Malinski) 892*.
Stahl, Ausdehnung bei hohen Temperaturen (Le Chatelier) 554. — Best. d. C (Spüller) 143; (Dougherty) 846; d. S (Thill) 498. — Zustandsänderungen (Le Chatelier) 517.
Stahldraht, Darst. mit Silberüberzug (Martin) 983*.
Stahlsorten, Wirkung tiefer Temperaturen (Osmond) 232.
Stalldüngerstickstoff, Konservierung u. relativer Wert (Rogóyski) 538.
Stallmist (Warington) 627.
Staphisagroin (Ahrens) 123. 210.
Stafsfurter Salzlager, Bildungsverhältnisse (Van't Hoff u. Meyerhoffer) 76; (Van't Hoff und Dawson) 401. — Bildungsverhältnis (Van't Hoff u. Meyerhoffer) 1003.
Stearinsäure, physikal. Konstante (Scheij) 21.
Steinkohlen, eingeschlossene Gase (Brookmann) 1064. — Lagerungsverluste und Selbstentzündung (Fischer) 238. 575. 576.
Stellungsisomerie (Frankland u. Aston) 100.
Sterilisieren mittels Formalin (Gelm) 596.
Stereocaulsäure (Zopf) 56.
Sterilisiervorrichtung (Kinne) 980*.
Stickoxyd, Einwrkg. auf Stickstoffperoxyd (Dixon und Peterkin) 86. — gasanalytische Best. (v. Knorre u. Arndt) 681. — Wrkg. auf d. Salze d. Chromoxyduls (Chesneau) 360.
Stickoxydul (v. Knorre u. Arndt) 681.
Stickstoff, Absorption (Hempel) 172. — Ausscheidung bei d. Säuglingen (de Coninck) 484. — Best. in organischen Substanzen (Budde u. Schou) 492. — Beziehung v. dreiwertigem zu fünfwertigem (Lachman) 110. — Fixierung durch Zucker (Golding) 489. — Kp. u. F. (Ladenburg u. Krügel) 241. — Rkk. mit den Quecksilberradikalen (Berthelot) 586. — Stereochemie (Le Bel) 902. — Verb. mit CS_2 (Berthelot) 411; mit Sauerstoff (Berthelot) 412.
Stickstoffchloride, substituierte (Chattaway u. Orton) 191. 1050.
Stickstoffquecksilberverbindungen (Pesci) 699.
Stickstoffwasserstoffsäure, neue Bildungsweise (Tanatar) 9.
Stictaurin (Zopf) 55.
Stilbenderivate, krystallographische Notizen (Bowman) 415.
Stilbendioldiacetat (Thiele) 44.
Stoffbahnen, Transportwalze (Scriba) 894*.
Stoffrührer (Kurtz) 894*.
Stoffwechsel bei unzureichender Ernährung (Schulz) 345. — Einfl. der Wasserentziehung (Straub) 1003. — der Wiederkäuer (Hagemann) 1030.
Stoffwechselversuch beim atrophischen Säugling (Bendix) 484.
Stolpenit (Kovár) 679.
Stopfen für Sterilisierzwecke (Müller) 240*.
Storax, Prüfung (Evers) 594.
Strähngarn, Schlichten, Waschen, Beizen, Mercerisieren (Cohnen) 550*.
Streichhölzchen, phosphorfreie (Braly) 637*.
Stromeyerit (Hoffmann) 74.
Stromsetzmaschine (Lockhart u. The Automatic Gem u. Gold-Sep.) 812*.
Strontium, Trennung v. Barium u. Calcium (Morgan) 348; (Küster) 974.
Strontiumarsenid (Lebeau) 333.
Strontiumbitartrat, Krystallform (Mügge, Bömer u. Sommerfeldt) 246.
Strontiumsulfid, Phosphoreszenz, Einw. d. Mangans (Mourelo) 12.
Strychninum nitricum natrio-salicylicum (Conrady) 626.
Stückenzucker, Darst. (Gerloff & Co.) 892*.
Stypticin, Prüfung (Freund) 273.
Styrax, Unters. (Dieterich) 541.
Suberonoxim, Isomerisierung u. Aufspaltung (Wallach) 947.
Suberonsäure (Piccinini) 808.
Subhaloidtheorie (Mercator) 733.
Substitution (Wheeler u. Valentine) 189.
Succinamidsäure, Methylester (Hoogewerff u. Van Dorp) 865.
Succinanilsäure (Dunlap) 191.
Succinnitrobenzylamidsäure, Methylester (Hoogewerff u. Van Dorp) 865.
Succinnitrobenzylimid (Hoogewerff u. Van Dorp) 865.
Succinphenylamidsäure, Methylester (Hoogewerff u. Van Dorp) 865.
Succinylcamphoroxim (Frankforter u. Mayo) 209.

Succinylobernsteinsäureester, Derivv. (Guinchard) 248.
Sucrolsulfosaures Natrium (Cohn) 960.
Süfsholzöl (Haensel) 624.
Süfswasser, Jodgehalt im Meerwasser (Gautier) 224.
Sulfamidobenzoësäure, Methylester (Hoogewerff u. Van Dorp) 865.
Sulfantimonite, metallische (Pouget) 359.
Sulfate, Einw. v. SO_2 (Antony u. Manasse) 516. — fluorierte (Weinland und Alfa) 171. — Wrkg. v. Salzsäuregas (Tunnel u. Smith) 929.
Sulfatoimidooktammindikobaltsalze (Werner, Steinitzer u. Rücker) 518.
Sulfide d. Metalle (Mourlot) 514.
Sulfinsaure Salze, Einw. v. SCl_2 u. S_2Cl_2 (Tröger u. Hornung) 645.
Sulfobenzaldehydnitrophenylhydrazon (Rougy) 202.
Sulfobenzoësäurediamid (Fahlberg) 928*.
Sulfobenzolazodiphenylaminsulfonsäure (Gnehm u. Werdenberg) 961.
Sulfobenzoldisulfid (Troeger und Hornung) 645.
Sulfobenzolsulfid (Troeger und Hornung) 645.
Sulfobenzoltetrasulfid (Troeger u. Hornung) 645.
Sulfobenzoltrisulfid (Troeger u. Hornung) 646.
Sulfocamphylsäure (Blanc) 830.
Sulfocamphylsäuremethylester (Blanc) 830.
Sulfocyanäthylacetessigester (Kohler) 363.
Sulfocyanäthyldisulfid (Kohler) 363.
Sulfonaphtylsulfid (Troeger und Hornung) 645.
Sulfonaphtyltetrasulfid (Troeger und Hornung) 646.
Sulfonaphtyltrisulfid (Troeger u. Hornung) 645.
Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren, Überführung in d. Chromlacke von Thiazinfarbstoffen (Chem. Fabrik) 640*.
Sulfophenolquecksilberammoniumtartrat (Hoffmann-Laroche & Co.) 1088*.
Sulfophosphide, metallische (Ferrand) 332.
Sulfosalze, Fällung (Bohon) 983*.
Sulfotoluoldisulfid (Troeger und Hornung) 645.
Sulfotoluolsulfid (Troeger u. Hornung) 645.
Sulfotoluoltrisulfid (Troeger und Hornung) 645.
Sulfotoluyltetrasulfid (Troeger u. Hornung) 645.
Sulfoxyarsensäuren (Mac Cay) 747.
Sulfoxylamidopyrazoloncarbonsäure (Anschütz) 107.
Sulfurancarbonsäure (Strömholm) 1108.
Superphosphat, Trocknen (Flecken) 497*.
Synthesen organischer Verbb. mittels Eisenchlorid (Nencki) 755; (Meissel) 756.
Syntoxoide (Madsen) 625.
System, periodisches (Piccini) 411.
Széchenyiit (Krenner) 680.

Tacamahaca, Analyse (Dieterich) 541.
Tachhydritbildung, Einfl. d. Druckes (Van't Hoff u. Dawson) 402.
Taeniin (Kondakow u. Schatz) 918.
Talg, Jodzahl (Smetham) 150.
Tanninformaldehyd - Eiweifsverbindungen schwer verdauliche, Darst. (Knoll & Co.) 926*.
Tartrazin, Konst. (Anschütz) 107.
Tautocinchonin (Skraup) 778.
Tautomerie (Knorr) 26; (Hartley u. Dobbie) 84.
Tectochrysin (Emilewicz, v. Kostanecki u. Tambor) 715.
Tellertrockner (Laackmann) 979*.
Tellur, neue Verb. mit Arsen (Szarvasy u. Messinger) 86. — Wirkung d. Natrium- u. Kaliumammoniums (Hugot) 580.
Tellurate, fluorierte (Weinland und Alfa) 171. — Wirkg. v. Salzsäuregas (Tunnel u. Smith) 929.
Tellurdioxyd, Best. (Gooch u. Peters) 790. 885.
Temperatur in Heizkanälen, Best. (Arndt) 551*.
Temperaturen, tiefe, Messung (Ladenburg und Krügel) 241. — hohe, Erzeugung (Goldschmidt) 459.
Terebinsäure, Synthese (Lawrence) 116.
Terephtalsäure (Graebe u. Buenzod) 373.
Terpenderivate, Ringsprengung und Ringschliefsung (Wallach) 946.
Terpene (Wallach) 113. 946. — aus Aralia nudicaulis (Alpers) 623.
Terpengruppe, synthetische Basen (Duden) 313.
Terpenreihe, Ortsbest. (Baeyer) 769.
Terpentinöl, Prüfung auf einen Mineralölzusatz (Schreiber u. Zetsche) 594.
Terpenylsäure, Synthese (Lawrence) 116.
Terpinen (Stephan) 667.
Terpineol (Parry) 442; (Stephan) 667; (Wagner u. Brickner) 807.
Terpineolacetat (Stephan) 667.
Terpineolformiat (Stephan) 667.
Terpinhydrat (Stephan) 667.
Tetraacetyllariciresinol (Bamberger und Landsiedl) 779. 881.
Tetraacetylrhapontin (Hesse) 998.
Tetraacetyltetraoxyanthrachinon (Slama) 966.
Tetraäthyanilin (Jannasch u. Rathjen) 755.
Tetraäthylphenol (Jannasch u. Rathjen) 755.
Tetraamidobenzol (Drost) 305.
Tetraamidoditolylmethan (Ullmann) 1008*.
Tetrabenzoylnataloïn (Léger) 211.
Tetrabromdifluoräthan (Swarts) 282.
Tetrabromdimethylacetylaceton (Boehm) 427.

Tetrabromdioxyxanthon (Meyer u. Conzetti) 382.
Tetrabromdiphenylfuran (Thiele u. Rölsner) 51.
Tetrabromfilicinsäure (Boehm) 427.
Tetrabromheptan (Cohen u. Dakin) 648.
Tetrabromisobutan (Mouneyrat) 475.
Tetrabromoktandiol (Charon) 90.
Tetracetyllakton (Hewitt u. Pitt) 93.
Tetrachlordialkylbenzoylbenzoësäuren (Haller u. Umbgrove) 372.
Tetrachlordialkylbenzylbenzoësäuren (Haller u. Umbgrove) 372.
Tetrachlordibrombenzol (Mouneyrat und Pouret) 960.
Tetrachlordimethylacetylaceton (Boehm) 427.
Tetrachlorfilicinsäure (Boehm) 427.
Tetrachlorhydrochinon, Anw. zur Charakterisierung u. Trennung d. fetten Säuren (Bouveault) 336.
Tetrachlorketonaphtalin (Marckwald) 953.
Tetrachlormethan, Darst. (Serra) 1098.
Tetrachlorphtalanil (Graebe und Buenzod) 378.
Tetrachlorphtalsaures Anilin (Graebe u. Buenzod) 373.
Tetrachlorpropan (Mouneyrat) 836.
Tetrachlorpropylendiaminplatin (Werner, Spruck, Megerle u. Pastor) 606.
Tetrachlorpyridin (Sell u. Dootson) 1055.
Tetradymit (Hoffmann) 74.
Tetrahydroäthylphtalazin (Paul) 375.
Tetrahydrocarvon (Kondakow u. Lutschinin) 1121.
Tetrahydrochinaldinbromcamphorsulfonat (Pope u. Peachey) 120.
Tetrahydrochinaldincamphorsulfonat (Pope u. Peachey) 120.
Tetrahydrochinaldine, enantiomorphe (Pope u. Peachey) 120.
Tetrahydrochinaldin, Spaltung (Pope und Pachey) 1123.
Tetrahydrocornicularlakton (Thiele u. Meisenheimer) 52.
Tetrahydrocornicularsäure (Thiele u. Meisenheimer) 53.
Tetrahydrodiphenylnaphtenon (Goldschmiedt u. Knöpfer) 865.
Tetrahydrodiphenylnaphtenonoxim (Goldschmiedt u. Knöpfer) 866.
Tetrahydrofurfurandicarbonsäure (Lean) 1109.
Tetrahydromonochlortoluol (Klages) 946.
Tetrahydronaphtalinphenylbromcarbonsäure (Thiele u. Meisenheimer) 52.
Tetrahydronaphtalinphenylcarbonsäure (Thiele u. Meisenheimer) 52.
Tetrahydronaphtalinphenyloxycarbonsäure (Thiele u. Meisenheimer) 52.
Tetrahydronaphtylamin (Pope) 255.
Tetrahydronaphtylaminbromcamphersulfonat (Pope) 255.
Tetrahydropyronverbindungen, Hydroxylaminderivv. (Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig) 476.
Tetrahydrotolualloxazin (Kühling) 200.
Tetrahydrotoluchinaldin, racemisches, Spaltung in seine optisch aktiven Komponenten (Pope u. Rich) 255. — Spaltung (Pope u. Rich) 1123.
Tetrahydrotoluchinaldinbromcamphersulfonat (Pope u. Rich) 256.
Tetrahydrotoluylsäure (Sernow) 99.
Tetrahydropyronverbindungen (Petrenko-Kritschenko) 186. 647. — Hydroxylaminderivv. (Petrenko-Kritschenko u. Rosenzweig) 209.
Tetrahydroxydioxydipyridyl (Sell u. Jackson) 120.
Tetrahydroxylylsäure (Noyes) 387.
Tetraketohydronaphtalin (Zincke u. Ossenbeck) 309.
Tetramethylbenzidin (Bamberger u. Tschirner) 293.
Tetramethylcyanpyridon (Sabbatani) 533.
Tetramethyldiamidodiphenyläthan, asymmetrisches, Derivv. (Trillat) 203.
Tetramethyldiaminoazoxybenzol (Möhlau u. Klopfer) 651; (Ehrlich u. Sachs) 709.
Tetramethyldiaminobenzhydrol (Möhlau u. Klopfer) 650.
Tetramethyldiaminodiphenylmethandimethylaminooxyphenoxazoncarbonsäure (Möhlau u. Klopfer) 651.
Tetramethyldiaminodiphenylmethandimethylnaphtophenoxazimiumchlorid (Möhlau u. Klopfer) 651.
Tetramethyldiaminodiphenylmethandimethyloxynaphtophenoxazimiumchlorid (Möhlau u. Klopfer) 651.
Tetramethyldibenzyl (Moritz u. Wolffenstein) 777.
Tetramethyldiphenyläthan (Wallach) 1048.
Tetramethyldipyridyl (Huth) 667.
Tetramethylencarbonsäure (Howard und Marckwald) 366.
Tetramethylendicarbonsäure (Carpenter u. Perkin jr.) 825.
Tetramethylendisulfon (Autenrieth u. Wolff) 34.
Tetramethylendisulfonmethylessigsäureäthylester (Autenrieth u. Wolff) 35.
Tetramethylharnsäure (Fischer u. Ach) 423. — Krystallform (Reuter) 179.
Tetramethylmethan (Markownikoff) 180.
Tetramethylphenylendiamin (Pinnow) 101.
Tetramethylphloroglucin (Reisch) 760.
Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid (Pauly u. Roſsbach) 370.
Tetramethylpyrrolincarbonsäure (Pauly u. Roſsbach) 370.
Tetramethylpyrrolincarbonsäuremethylamid (Pauly u. Roſsbach) 369.
Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid (Pauly u. Roſsbach) 369.

etraoxyanthrachinon (Slama) 966. — Darst. (Farbenfabriken) 922*.
etraoxynaphtalin (Zincke u. Ossenbeck) 309.
etraoxynaphtalindiphenylmethan (Möhlau u. Klopfer) 650.
etraoxynaphtalintetramethyldiaminodiphenylmethan (Möhlau u. Klopfer) 650.
etraphenylpentanondiol (Goldschmiedt u. Knoepfer) 866.
etraphenylphenylendiamine (Haeussermann u. Bauer) 294.
etraphenylphosphorketobetaïn (Michaelis u. Köhler) 127.
etraquoäthylendiaminnickelsulfat (Werner, Spruck, Megerle u. Pastor) 606.
etrazolin, Bildung (Ruhemann u. Stapleton) 1117.
hallium im Markasit (Antipoff) 677. — Persulfate (Foster u. Smith) 931.
haumasit v. Skottvang (Bäckström) 75.
hebaïn (Leroy) 479.
heobromin, Verh. im Organismus (Krüger u. Schmidt) 903.
heophyllin (Albanese) 705; (Krüger) 1027.
heorem, Maxwell's (Saurel) 170.
heoreme, d. Elektrostatik, Beweis (Saurel) 170.
hermalwasser, Karlsbader, Absatz (Knett) 270.
hermoelektrizität einiger Metalle (Holborn u. Day) 466.
hermometer, Verschiebung d. Nullpunktes (Marchis) 5.
hermoregulator (Prior) 505.
hetin (Strömholm) 1106.
hiazinfarbstoffe, Erzeugung auf d. Faser (Farbenfabriken) 688*.
himegol (Gautrelet) 396.
hioacetaldehyde (Fromm) 900. — Geschichte (Klinger) 644.
hioäthylglutakonsäure (Posner) 1057.
hioäthylisokrotonsäure (Posner) 1056.
hioanilide, aromatische, Synthese (Gattermann) 191.
hiobenzanilid (Gattermann) 192.
hiobiazoldithiol (Busch) 376; (Ziegele) 377.
hiobiazolindisulfide (Busch) 376.
hiobiazolinthiole (Busch) 376.
hiobiazolonthiole (Busch) 376.
hiocarbamide, substituierte (Wallach) 306. 1051.
hioncarbaminsäureester, Umlagerung (Wheeler u. Barnes) 618.
hiocarbaminophenylbenzimidazol (von Niementowski) 107.
hiocarbanilid, Einw. v. Hydrazin (Busch) 1051.
hiocarbanilidoaminoazotoluol (Busch und Hartmann) 1115.
hiocarbotoluidoaminoazotoluol (Busch u. Hartmann) 1116.
Thiodiglykolyldiäthylurethan (Frerichs) 286.
Thiodiglykolyldiamylurethan (Frerichs) 286.
Thiodiglykolyldiharnstoff (Frerichs) 286.
Thiodiglykolyldiisobutylurethan (Frerichs) 286.
Thiodiglykolyldimethylharnstoff (Frerichs) 286.
Thioessigsäure (Pawleski) 111.
Thioharnstoffderivate (Andreasch) 804.
Thioharnstoffe, aromatische, Darst. (Hugershoff) 711.
Thiohydantoin (Frerichs) 287. 419.
Thiohypophosphate (Ferrand) 333.
Thiolcarbaminsäureäthylenester (Wheeler u. Barnes) 619.
Thionol, Darst. (Vidal) 548*.
Thionolin, Darst. (Vidal) 548*.
Thiophosphite (Ferrand) 332.
Thiopyrophosphate (Ferrand) 333.
Thiosulfonsaure Salze, Einw. v. SCl_2 und S_2Cl_2 (Troeger u. Hornung) 645.
Thioxamidin (Wallach) 1025.
Thomasschlacke, Unterss. (Herzfelder) 727.
Thomasschlacken, Best. d. Gesamtphosphors. (Aschman) 142.
Thomasschlackenmehl, Bewertung (Dafert) 727.
Thomasschlackenmühlen, Gesundheitsschädigungen (Watzdorf) 1031.
Thone, (Glinka) 1093. — vorbereitende Unters. (Cronquist) 974.
Thonerde, Best. (Hess u. Campbell) 631. — Trennung v. Eisenoxyd (Gooch und (Havens) 228.
Thonreiniger (Gutsche) 160*.
Thonwaren, Kanalofen zum Brennen (La Soc. anonyme etc. u. Faugeron) 816*.
Thorerde, Konst. (Wyrouboff u. Verneuil) 333.
Thujaketon, Überführung in eine Pyridinbase (Wallach) 947.
Thujaketonoxim (Wallach) 947.
Thujetin (Perkin) 256.
Thymegol 581.
Thymin (Gulewitsch) 259.
Thymolcamphorat, saures (Schryver) 92.
Thymolphtalat, saures (Schryver) 92.
Thymolsuccinat, saures (Schryver) 92.
Thymolsulfonsäure, Einw. v. Dioxyverbb. (Stebbins jr.) 620.
Thymotinäthylläthersäurethioanilid (Gattermann) 192.
Thymotinmethylläthersäurethioanilid (Gattermann) 192.
Thymus, ein histonähnlicher Körper (Fleroff) 837.
Thymyläthylcarbonat (Morel) 825.
Tiegelofen (Minck) 812*.
Titaneisen v. d. Stepanowka (Kovár) 680.
Titrierbüretten (Stoeber) 162.
Töpferwaren, egyptische (Le Chatelier) 1065. — schwarze (Le Chatelier) 595.

Tolanisbenzhydroxylamin, Krystallform (Reuter) 179.
Tolanishydroxamsäure, Krystallform (Reuter) 179.
Tolenylamidoximdinitrophenyläther (Werner u. Herberger) 908.
Tolhydroxamsäuremethylester, Krystallform (Mügge, Bömer u. Sommerfeldt) 246.
Tolhydrylamin (Farbenfabriken) 949*.
Tolidin, Farbenrk. (Wolff) 569.
Tolidinsenföl (Gattermann) 194.
Tolilsäure (Thiele u. Meisenheimer) 55.
Tolualloxazin, Reduktion (Kühling) 200.
Toluidin,tolyldithiocarbaminsaures(Hugershoff) 711.
Toluol, Kp. u. F. (Ladenburg u. Krügel) 241.
Toluolazobenzoësäure (Löb) 408*.
Toluolazobenzol (Löb) 408*.
Toluoldioxim (Zincke u. Schwarz) 304.
Toluolsulfodimethylenimid (Howard und Marckwald) 366.
Toluolsulfonacetessigester (Kohler u. Mac Donald) 720.
Toluolsulfonmalonsäure (Kohler und Mac Donald) 720.
Toluolsulfosäure (Fahlberg) 948*.
Toluolsulfosäuren, Trennung mittels ihrer Zinksalze (Fahlberg) 503*.
Toluoltrisulfid (Troeger u. Hornung) 646.
Toluphenyliminotolyltriazin (Busch) 1115; (Busch u. Hartmann) 1116.
Tolutolyldihydroketotriazin (Busch u. Hartmann) 1116.
Tolutolyliminotolyldihydrotriazin (Busch u. Hartmann) 1116.
Tolutolylketotriazin (Busch u. Hartmann) 1116.
Tolylaldehyd, Derivv. (Hanslik u. Bianchi) 706.
Toluylendiamin (Meyer u. Gross) 712. — Vergiftung (Lapicque u. Vast) 101.
Toluylidenacetondibromid (Hanslik u. Bianchi) 706.
Toluylidenacetophenon (Hanslik u. Bianchi) 706.
Toluylfurazan (Zincke u. Schwarz) 304.
Toluylsäure (Klages u. Lickroth) 96.
Toluylsäurechlorid (Klages u. Lickroth) 96.
Toluylsäurethiotoluid (Gattermann) 192.
Tolyläthylidenoxycyklotriazan (Voswinckel) 767.
Tolyldimethylglutaraminsäure (Blaise) 737.
Tolyldithiobiazolonäthylhydrosulfamin (Busch u. v. Baur-Breitenfeld) 659.
Tolyldithiobiazolondimethylhydrosulfamin (Busch u. v. Baur-Breitenfeld) 659. 660.
Tolyldithiobiazolondisulfid (Busch und von Baur-Breitenfeld) 659.
Tolyldithiobiazolonhydrosulfamin (Busch u. v. Baur-Breitenfeld) 659.
Tolyldithiobiazolonsulfonsaures Kalium (Busch u. v. Baur-Breitenfeld) 659.
Tolyldithiobiazolonthioaminobenzol (Busch u. v. Baur-Breitenfeld) 660.
Tolyldithiobiazolonthioaminobenzol (Busch u. Münker) 660.
Tolyldithiobiazolonthiol (Busch und von Baur-Breitenfeld) 659; (Busch u. Münker) 660.
Tolyldithiobiazolonthiomethylaminobenzol (Busch u. v. Baur-Breitenfeld) 660.
Tolylglycin (Hentschel) 430.
Tolylglycinyläthoxyphenylharnstoff (Frerichs u. Beckurts) 420.
Tolylglycinyläthylurethan (Frerichs und Beckurts) 421.
Tolylglycinylharnstoff (Frerichs u. Beckurts) 420.
Tolylglycinylphenylharnstoff (Frerichs u. Beckurts) 420.
Tolylhydantoin (Frerichs u. Beckurts) 420.
Tolylhydroxylamin (Bamberger u. Tschirner) 190.
Tolylimidotriazolin (Cuneo) 431.
Tolylisobuttersäure (Wallach) 1047.
Tolylisothiobiazolon (Busch u. Lingenbrinck) 661.
Tolylmethylisothiobiazolon (Busch u. Lingenbrinck) 661.
Tolylmethyloxycyklomethenyltriazan (Voswinckel) 767.
Tolylmethylthiobiazolinthiomethan (Busch u. Lingenbrinck) 661.
Tolylmethylthiobiazolonthiol (Busch und Lingenbrinck) 661.
Tolylnitrobenzazoxazin (Werner und Herberger) 908.
Tolylnitrosohydrazin (Voswinckel) 767.
Tolylnitrotolyldisulfon (Kohler und Mac Donald) 719.
Tolylpentahydrodiazthin (Busch u. Lingenbrinck) 661.
Tolylphenylthiobiazolinthiomethan (Busch u. Lingenbrinck) 661.
Tolylphenylthiosemicarbazid (Busch und Lingenbrinck) 661.
Tolylpseudoazimidoamidobenzol (Willgerodt u. Daumer) 389; (Willgerodt und Klein) 654.
Tolylpseudoazimidobenzol (Willgerodt und Klein) 655.
Tolylpseudoazimidochinolin (Willgerodt u. Daumer) 389.
Tolylpseudoazimidonitrobenzol (Willgerodt u. Daumer) 389; (Willgerodt u. Klein) 654.
Tolylsenfölsulfid (Gattermann) 192.
Tolylsulfonacetyläthylurethan (Frerichs) 285.
Tolylsulfonacetylamylurethan (Frerichs) 285.
Tolylsulfonacetylharnstoff (Frerichs) 285.
Tolylsulfonacetylisobutylurethan (Frerichs) 285.
Tolylsulfonacetylmethylharnstoff (Frerichs) 286.

Tolylsulfonessigester (Michael) 417.
Tolylthiobiazolinthiol (Busch und v. Baur-Breitenfeld) 659; (Busch und Lingenbrinck) 661.
Tolyltrisulfid (Troeger u. Hornung) 646.
Tonnen, Antriebs- u. Lagerungsvorrichtung (The Ore Atomic Reduction & Gold Extraction) 984*.
Torf, Verkohlen (Aktienges. für Trebertrocknung) 854*.
Torfbrikett, Darst. (Stauber) 499*.
Torffasern, Gewinnung (Rom) 500*.
Torfmelasse (Bläsius, Hey u. Barth) 1134.
Torfstechmaschine (Bartsch & Mitschke) 1005*.
Torfverarbeitungsmaschine (Kerrinnes) 1005*.
Toxinbildung bei den Milzbrandbakterien (Conradi) 265.
Toxine, Mischung mit ihren Antitoxinen (Danysz) 625.
Toxigenon (Kiliani) 668.
Toxoide (Madsen) 625.
Toxone (Madsen) 625.
Toxophore Gruppe (Morgenroth) 1059.
Trachite d. Phlegräischen Felder (Washington) 845.
Trachytandesit (Milch) 789.
Transdimethylbernsteinsäure (Bone und Sprankling) 610
Transphenylbutantricarbonsäure (Thorpe u. Udall) 833.
Trapp v. Rocky-Hill (Phillips) 842.
Traubensaures Barium, Krystallform (Mügge, Bömer u. Sommerfeldt) 245.
Trehalose, Gärverss. (Bau) 130.
Tresterweine (Fresenius u. Grünhut) 1067.
Triacetondiaminochlorhydrat, Zinkdoppelsalz, Krystallform (Reuter) 179.
Triacetondihydroxylaminanhydrid, Krystallform (Reuter) 179.
Triacetylchrysarobin (Hesse) 999.
Triacetyldichlormethylphloroglucin (Schneider) 759.
Triacetyldinitrolakton (Hewitt u. Pitt) 93.
Triacetylepinephrin (Abel) 882.
Triacetyllakton (Hewitt u. Pitt) 93.
Triacetyllariciresinol (Bamberger u. Landsiedl) 779.
Triacetylmonochlordimethylphloroglucin (Schneider) 759.
Triacetyltrichlorbarbaloïn (Léger) 443.
Triäthoxyphenylguanidin (Chem. Fab. v. Heyden) 751*.
Triacetyloxystyrogallol (Slama) 967.
Triäthylamin, Aminolyse (Goldschmidt u. Salcher) 6.
Triäthylbenzol (Klages u. Lickroth) 96.
Triäthylbenzophenon (Klages u. Lickroth) 96.
Triäthylendiaminkadmiumsalze (Werner, Spruck, Megerle u. Pastor) 605.
Triäthylendiaminkobaltchloridkobaltchlorürdoppelsalz (Werner) 989.
Triäthylendiaminkobaltsalze (Werner, Spruck, Megerle u. Pastor) 605.
Triäthylendiaminkupfersalze (Werner, Spruck, Megerle u. Pastor) 605.
Triäthylendiaminnickelsalze (Werner, Spruck, Megerle u. Pastor) 604.
Triäthylendiaminzinksalze (Werner, Spruck, Megerle u. Pastor) 605.
Triäthyloxamin (Dunstan u. Goulding) 101. 618. 1024.
Trianilinomethylhydrazin (Busch) 1051.
Triazan, Derivv. (Voswinckel) 766.
Triazanderivate, Nomenklatur (Voswinckel) 914.
Triazine aus Aminoazoverbb. (Busch) 1114.
Triazolene (Bamberger) 196.
Triazolinderivate (Cuneo) 431.
Tribenzoylbarbaloïn (Léger) 443.
Tribenzoylnataloïn (Léger) 211.
Tribenzoyltrichlorbarbaloïn (Léger) 443.
Tribolumineszenz (Andreocci) 510.
Tribrassidin (Gadamer) 670.
Tribromamidobenzoësäure (Lloyd u. Sudborough) 98.
Tribromanilin (Wheeler u. Valentine) 1049.
Tribrombarbaloïn (Léger) 442.
Tribrombenzoësäure (Lloyd u. Sudborough) 98.
Tribrombutan (Charon) 89.
Tribrombuttersäure (Thiele u. Mayr) 49.
Tribromcampher (Lapworth) 116.
Tribromdinitrobenzol, Einw. von Natriumäthylat (Jackson u. Kock) 188.
Tribromdiphenylfuran (Thiele und Rössner) 51.
Tribromfilicinsäure (Boehm) 426.
Tribromisobutan (Mouneyrat) 475.
Tribromkresol (Errera) 1019.
Tribromphenol (Wallach u. Tewes) 1050.
Tribrompropylphenol (Klages) 94.
Tributyrin, Synthese u. physik. Konstante (Scheij) 20.
Tricalciumphosphat, Thomasschlacke (Herzfelder) 728.
Tricaprin, Synthese u. physik. Konstante (Scheij) 20.
Tricaproin, Synthese u. physik. Konstante (Scheij) 20.
Tricaprylin, Synthese u. physik. Konstante (Scheij) 20.
Tricarballyldiphenylhydrazid (Manuelli u. de Righi) 822.
Tricarballylsäure, Einw. des Phenylhydrazins (Manuelli u. de Righi) 822.
Trichloraminopyridin (Sell und Dootson) 1055.
Trichlorbarbaloïn (Léger) 443.
Trichlorbenzol, asymmetrisches, Derivv. (Jackson u. Gazzolo) 371.
Trichlorbrombenzol (Jackson u. Gazzolo) 371.
Trichlorbromdinitrobenzol (Jackson und Gazzolo) 371.

Trichlorbutan (Charon) 89.
Trichlorbuttersäure, Elektrolyse (Troeger u. Ewers) 22.
Trichloressigsäure (Wagner u. Brickner) 807.
Trichlorjodbenzol (Jackson u. Gazzolo) 371.
Trichlorpropan (Mouneyrat) 336.
Trichlortribrombenzol (Mouneyrat u. Pouret) 960.
Trichlortrimethyltriketohexylen (Schneider) 759.
Trichter zur sicheren Festlegung v. Filterplatten nach Jäger (Göckel) 2.
Trierucin (Gadamer) 670.
Trifluordibromäthan (Swarts) 281.
Trifluorbromäthyläther (Swarts) 281.
Trifluorbromäthylen (Swarts) 281.
Trifluortribromäthan (Swarts) 281.
Trihydroxyphenylketocumaran (Perkin u. Newbury) 259.
Trikaliumdifluordiselenat (Weinland und Alfa) 172.
Triketosantonsäure (Francesconi) 995.
Trilaurin, Synthese u. physik. Konstante (Scheij) 20.
Trimellithsäure (Baeyer u. Villiger) 770.
Trimethoxybenzoylacetophenon (Emilewicz, v. Kostanecki u. Tambor) 715.
Trimethoxybrombenzoylacetophenon (Emilewicz, v. Kostanecki u. Tambor) 715.
Trimethoxyphenylguanidin (Chem. Fab. v. Heyden) 951*.
Trimethyläthylmethan (Markownikow) 180. 472.
Trimethylallyläthyläther (Ipatjew u. Kurdjumow) 19.
Trimethylaminoäthylmethan (Markownikoff) 180.
Trimethylbenzimidazolbromäthylat (Pinnow u. Sämann) 657.
Trimethylbenzimidazolchlormethylat (Pinnow u. Sämann) 656.
Trimethylbenzimidazolinol (Pinnow u. Sämann) 657.
Trimethylbenzimidazolon (Pinnow u. Sämann) 656.
Trimethylbernsteinsäure (Bone u. Sprankling) 610.
Trimethylcyklopentandisäure (Blanc) 882.
Trimethyldesoxybenzoïn (Klages u. Lichroth) 96.
Trimethyldioxyjodpurin (Fischer u. Ach) 424.
Trimethyldioxypurin (Fischer u. Ach) 423.
Trimethylen (Berthelot) 801. — Kp. u. F. (Ladenburg u. Krügel) 241. — Umwandlung in Propylen (Tanatar) 287.
Trimethylenäthylendibenzolsulfamid (Bleier) 195.
Trimethylenäthylendinitrosamin (Bleier) 195.
Trimethylenäthylenditoluolsulfamid (Howard u. Marckwald) 367.
Trimethylenamin (Howard u. Marckwald) 366.
Trimethylenbromid (Berthelot) 802. — Einwirk. primärer aromatischer Basen (Scholtz) 708.
Trimethylcarbonsäure (Howard u. Marckwald) 366.
Trimethylenderivate, Synthese (Guareschi u. Grande) 439.
Trimethylendiäthylsulfon (Autenrieth und Wolff) 34.
Trimethylendibenzylsulfon (Autenrieth und Wolf) 34.
Trimethylendimethylsulfon (Autenrieth u. Wolff) 34.
Trimethylendisaccharin, Spaltung (Clowes) 1035.
Trimethylendisulfone (Autenrieth u. Wolff) 33.
Trimethylenharnstoff (Howard u. Marckwald) 365.
Trimethylenimin (Howard u. Marckwald) 365.
Trimethylenmannit, Spaltung (Clowes) 1035.
Trimethylenmerkaptan (Autenrieth u. Wolff) 33.
Trimethylenmerkaptole (Autenrieth und Wolff) 35.
Trimethylenphenylthioharnstoff (Howard u. Marckwald) 365.
Trimethylensorbit, Spaltung (Clowes) 1035.
Trimethylentoluolsulfimid (Howard und Marckwald) 365.
Trimethylessigsäure, K. (Billitzer) 821.
Trimethylglutarsäure (Balbiano) 114.
Trimethylindolenin (Plancher u. Bettinelli) 436.
Trimethylnaphtalin (Baeyer u. Villiger) 771.
Trimethylnitroäthylmethan (Markownikoff) 180.
Trimethyloxamin (Dunstan u. Goulding) 101.
Trimethylphenylammoniumjodid (Bamberger u. Tschirner) 293.
Trimethylphloroglucin (Reisch) 760.
Trimethyltrioxybenzol (Cassella u. Co.) 504*.
Trimyristin, Synthese u. physik. Konstante (Schleij) 20.
Trinitrobenzoësäure (Lloyd u. Sudborough) 98.
Trinitrodiisobutyl (Markownikoff) 180.
Trinitrodimethylpropylmethan (Markownikoff) 180.
Trinitronaphtol (Graebe) 1122.
Trinitrophenylacetyltartronsäureester (Jackson u. Phinney) 25.
Trinitrophenylazoxylol (Willgerodt u. Klein) 655.
Trinitrophenylmalonsäure (Jackson u. Phinney) 25.
Trinitrophenylmalonsäureester (Jackson u. Phinney) 25.
Trinitrophenylmalonsäureesternitrit (Jackson u. Phinney) 25.
Trinitrophenyltartronsäureester (Jackson u. Phinney) 25.

Trinkwasser, keimfreies, mittels Ozon (Weyl) 397. — Sterilisierung mittels Brom (Altmann) 891*.
Trinkwässer, Sterilisierungmittels Chlortetroxyd (Stein) 891*.
Trioxyanthrachinonsulfosäuren, Darst. (Farbenfabriken) 640*.
Trioxyanthracumarin (Slama) 967.
Trioxybenzophenonphenylimin (Graebe u. Keller) 205.
Trioxycumaranon, Alkyläther (v. Kostanecki u. Rózycki) 715.
Trioxynaphtochinon (Jaubert) 1053.
Trioxypikolin (Hess) 388.
Tripalmitin, Synthese u. physik. Konstante (Schleij) 20.
Triphenylbutenonol (Goldschmiedt u. Knoepfer) 866.
Triphenylbutenonoximol (Goldschmiedt u. Knoepfer) 867.
Triphenylcarbinol (Meissel) 757. — kryoskopisches Verh. (Gazelli u. Calzolari) 512.
Triphenylchlormethan (Meissel) 757.
Triphenylketodihydrooxazol (Japp u. Findlay) 252.
Triphenylmethan (Meissel) 757.
Triphenyloxazolon (Japp u. Findlay) 252.
Triphenyloxazolon (Japp u. Findlay) 1051.
Triphenylphenacylphosphoniumbromid (Michaelis u. Köhler) 127.
Triphenylphosphin (Michaelis u. Köhler) 127.
Triphenylpyrazol (Wislicenus) 940.
Triphenylsilicol (Kipping u. Lloyd) 257.
Triphenylsilicylacetat (Kipping u. Lloyd) 257.
Triphenylsilicyläther (Kipping u. Lloyd) 258.
Triphenyltolylphosphorketobetaïne (Michaelis u. Köhler) 127.
Triphenyltriamidotriphenylmethantrisulfosäure (Gnehm u. Werdenberg) 961.
Triphenyltrimesinsäure (Lanser) 768.
Triphenyltrimesinsäure, neue Darstellungsweise (Lanser) 768.
Tripropylendiaminnickelsalze (Werner, Spruck, Megerle u. Pastor) 605.
Tripropyloxamin (Dunstan u. Goulding) 1024.
Trirubidiumdifluordiselenat (Weinland und Alfa) 172.
Tristearin, Synthese und physik. Kontante (Schleij) 20.
Trithiodibutolakton, Krystallform (Tietze) 583.
Trockenapparate (Maschinenfab. Buckau) 468*; (Pawling und Hanischfeger) 78*. — Zellentrommel, (Möller u. Pfeiffer) 736*.
Trockenvorrichtung (Edison, Sturm u. Büker) 1089*.
Trockenzylinder, Anzeigen d. Oberflächentemperatur (Andres) 894*.
Trockenkammer (Pich) 952*.
Trockenkasten für konstante Temperatur v. 100—105° nach Kaehler (Kaehler und Martini) 506.
Trockenmaschine (Pieper) 78*.
Trockenofen, elektrischer (Richards) 505.
Trockenturm (Walter) 551*.
Trockentrommel (Kommandit-Ges. f. Maschinenbau) 78*; (Wing) 463*.
Trockenvorrichtung (Kraus) 78*; (The Nitrogen Processing Comp.) 463*; (Fischer) 463*; (May, Ziegler) 952*; (Bremer) 979*.
Trocknen schlammiger oder zähfl. Massen (Martini) 551*.
Trögerit (Goldschmidt) 785.
Trommeltrockenvorrichtung (Wirth u. Co.) 736*.
Tropaeolum majus, fettes Öl (Gadamer) 669.
Tropin (Willstätter) 124.
Truxan (Mantey) 768.
Trypsin, Einw. d. Wärme (Harlay) 624. — Verh. gg. einfachere chem. Verbb. (Gulewitsch) 394.
Trypsinverdauung (Gulewitsch) 395; (Pick; Lawrow) 839.
Tuberkelbacillen, Vork. in der Margarine (Morgenroth) 1129.
Turmalin, Best. d. Bors. (Sargent) 886. — Konst. (Clarke) 787. — Zus. (Penfield u. Foote) 490.
Turpethharz, Analyse (Dieterich) 541.
Typhusbacillen, Befund im Brunnenw. (Kübler u. Neufeld) 185. — Einw. auf Milch (Smith) 448. — Entwickelungsfähigkeit bei gleichzeitigem Vorhandensein v. Colibacillen u. Bakterien d. Gartenerde (Pfuhl) 447.
Tyrosin (Fischer) 766. — als Spaltungsprod. d. Eiweißkörper (Reach) 1030 — neue Synthesen (Erlenmeyer jr. u. Halsey) 300.

Überjodsäure (Rosenheim u. Liebknecht) 580.
Überkohlensäure (Tanatar) 87.
Überniobsäure (Melikoff u. Pissarjewsky) 16.
Übertantalsäure (Melikoff u. Pissarjewsky) 16.
Überwachungsdienst für Fabriken u. Handel in Belgien 486.
Überwallungsharze (Bamberger und Landsiedl) 779. 881.
Uhrgläser, neuer Halter (Ssergejeff) 162.
Umbelliferon (Tschirch u. Knitl) 315.
Umbelliferenopoponax (Tschirch u. Knitl) 315.
Umwandlungserscheinungen, Demontration (Schaum) 5.
Umwandlungsprodukte, feste (Le Chatelier) 861.
Undecylens. (Komppa) 1016.
Undekadimethylendicarbons. (Komppa) 1016.
Undekamethylendicarbonsäure (Komppa) 1016.
Undekylamin (Jeffreys) 868.

Undekylcarbaminsäuremethylester (Jeffreys) 364.
Undekylen (Jeffreys) 365.
Undekyllaurylharnstoff (Jeffreys) 364.
Undekylphenylcarbamat (Jeffreys) 365.
Ungesättigte Verbb. (Thiele) 899.
Unterkleidung, gesundheitsgefährliche (Rössler) 485.
Unterschweflige Säure (Nabl) 819.
Unterwind-Schachtöfen (Schröder) 498*.
Uranchlorür (Aloy) 335.
Uranoarseniat (Aloy) 335.
Uranohydrat (Aloy) 335.
Uranooxalat (Aloy) 335.
Uranospinit, künstl. (Goldschmidt) 785.
Uranoxychlorid (Aloy) 335.
Uranylsalze (Dittrich) 470.
Ureïde (Beckurts) 285.
Ureïndiacetdioxybernsteinsäureäthylester (Geisenheimer u. Anschütz) 36.
Ureïndiäthoxybernsteinsäureäthylester (Geisenheimer u. Anschütz) 36.
Ureïndiamidosuccinamid (Geisenheimer u. Anschütz) 37.
Ureïndimethoxybernsteinsäuremethylester (Geisenheimer u. Anschütz) 37.
Ureïndioxybernsteinsäuremethylester (Geisenheimer u. Anschütz) 37.
Ureïndioxysuccinamid (Geisenheimer und Anschütz) 36.
Urethan (Wislicenus) 939. — Einw. d. organ. Basen (Manuelli u. Ricca-Rosellini) 823.
Urethane, Einw. primärer Amine (Manuelli u. Comanducci) 828.
Urine, Reduktionsvermögen (Hélier) 844.
Urochloralsäure, Nachw. im Urin (Vitali) 147.
Usninsäure (Zopf) 56.
Usnolsäure (Zopf) 56.
Utahit (Asruni, Thadéeff u. Dannenberg) 72.

Vakuumapparate (Grossé) 1007*.
Vakuumdestillation (Krafft) 169.
Vakuum-Destillierapparat (Stitz) 78*.
Valeriansäure K. (Billitzer) 821.
Valeriit (Petren) 269.
Validol (Vertun) 917.
Vanadin, Sulfocyandoppelsalze mit Alkalimetallen (Cioci) 414. — Verbreitung in Gesteinen (Vogt) 783.
Vanadinoxalsaure Salze (Rosenheim) 183.
Vanilleextrakt, echtes, Unterscheidung v. fil. Vanillinpräparaten (Hess) 621.
Vanillilosazon (Biltz u. Wienands) 586.
Vanillin (Tschirsch u. Knitl) 315
Veilchenölverfahren, Wirkg. v. Chlorkalklsgg. (Ziegler) 1118.
Veraschung pflanzlicher u. tierischer Stoffe (Shuttleworth u. Tollens) 144.
Verbindung $C_9H_{10}O_3$ (Perkin) 126.
Verbindung $C_{11}H_{18}O_2$ (v. Wallach und v. Westphalen) 1053.
Verbindung $C_{15}H_{22}O_3$ (Stritar) 761.
Verbindung $C_{19}H_{22}O_6$ (Bamberger u. Landsiedl) 779. 881.
Verbindung $C_{22}H_{18}O$ (Goldschmidt und Knoepfer) 866.
Verbindung $C_9H_{10}O : H_3PO_4$ (Klages und Lickroth) 95.
Verbindung $C_{10}H_{10}O_2 \cdot 2H_3PO_4$ (Klages u. Lickroth) 96.
Verbindung $C_{10}H_{12}O \cdot H_3PO_4$ (Klages und Lickroth) 95.
Verbindung $C_{10}H_{12}O_2 \cdot H_3PO_4$ (Klages u. Lickroth) 95.
Verbindung $C_{12}H_{14}O_2 \cdot H_3PO_4$ (Klages und Lickroth) 96.
Verbindung $C_{12}H_{16}O \cdot H_3PO_4$ (Klages und Lickroth) 96.
Verbindung $C_7H_{13}N_5O$ (Wallach) 947.
Verbindung $C_8H_{11}N_7O_3$ (Gabriel u. Colman) 1104.
Verbindung $(OH)^1 \cdot C_6H_4 \cdot (N : N \cdot NC_5H_{10})^4$ (Wallach u. Tewes) 1050.
Verbindung $(OCH_3)^1 \cdot C_6H_4 \cdot (N : N \cdot C_5H_{10})^4$ (Wallach u. Tewes) 1050.
Verbindung $(COOH)^1 . C_6H_4 . (N : N.NC_5H_{10})^3$ (Wallach u. Tewes) 1050.
Verbindung $(COOH)^1 . C_6H_4 . (N : N.NC_5H_{10})^2$ (Wallach u. Tewes) 1050.
Verbindung $C_{15}H_{13}N_5O$ (Frerichs u. Beckurts) 422.
Verbindung $C_{17}H_{18}N_2O_3$ (Erlenmeyer jr. u. Kunlin) 340.
Verbindung $C_{17}H_{20}N_2O$ (Stritar) 761.
Verbindung $C_{19}H_{17}N_5S_6$ (Busch u. Wolff) 659.
Verbindung $C_{20}H_{18}N_4S_6$ (Busch u. Wolff) 659.
Verbindung $C_{24}H_{19}N_5S_6$ (Busch u. Wolff) 659.
Verbindung $C_{25}H_{52}N_4O_4$ (Anschütz und Stiepel) 108.
Verbindung $C_5H_2Cl_3O_3$ (Schneider) 759.
Verbindung $C_8H_{16}Cl_2O_4$ (Charon) 90.
Verbindung $C_{10}Cl_{11}HN_2$ (Sell u. Dootson) 1055.
Verbindung $C_{10}H_{17}O_2Br$ (Cockburn) 116.
Verbindung $C_{19}H_{18}O_3Br_4$ (Petrenko-Kritschenko) 187.
Verbindung $C_{12}H_9JO_2$ (Nef) 936.
Verbindung $C_{14}H_{26}N_4S_2$ (Wallach) 1025.
Verbindung $C_{16}H_{30}N_4S_2$ (Wallach) 1025.
Verbindung $C_{10}Cl_9N_2HO$ (Sell u. Dootson) 1055.
Verbindung $C_6N_2Cl_7HO$ (Sell u. Dootson) 1055.
Verbindung $C_{32}H_{21}Cl_2NO_2$ (Goldschmidt u. Knöpfer) 865.
Verbindung $C_{10}H_{14}BrNO$ (Forster) 1119.
Verbindung $C_{10}H_{14}BrNO_2$ (Forster) 1119.
Verbindung $C_{11}H_{10}N_2S_3O$ (Busch u. Wolff) 659.
Verbindung $C_{17}H_{17}NSO_2$ (Gattermann) 194.

Verbindung $C_9H_{10}O_2 \cdot H_3PO_4$ (Klages und Lickroth) 95.
Verbindung $C_{18}H_{24}N_4S_2$ (Wallach) 1025.
Verbindung $C_{20}H_{26}N_4S_2$ (Wallach) 1025.
Verbindung $C_{22}H_{24}N_4S_2$ (Wallach) 1025.
Verbindung $C_{24}H_{34}N_4S_2$ (Wallach) 1025.
Verbindung $C_{26}H_{34}N_4S_2$ (Wallach) 1025.
Verbindung $C_{30}H_{30}N_4S_2$ (Wallach) 1025.
Verbindung $C_{32}H_{34}N_4S_2$ (Wallach) 1025.
Verbindung $C_{36}H_{58}N_4S_2$ (Wallach) 1025.
Verbindung $C_{33}H_{25}Cl_{10}Fe_3O_8$ (Nencki) 756.
Verbindung $(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot NOZn(C_2H_5)_2$ (Lachmann) 111.
Verbindungen, cyklische (Markownikoff) 181. 182. 417. 425. — Verbindungen, ungesättigte, Theorie (Thiele) 38. 44. 46. 47. 49. 50. 52. 53. 54.
Verbrennungswärme einiger stickstoffhaltiger und anderer Verbb. (Berthelot und André) 411.
Verdampfapparat (Sauerbrey) 1007*.
Verdampfung, Beziehung zum Druck (Hall) 1015.
Verdauung d. Eiweifskörper (Lawrow) 839. — d. Fibrins (Pick) 839. — v. Nahrungsfetten (Lührig) 1029. — v. Stärke im Magen der Carnivoren (Friedenthal) 1030. — Verh. d. Benzoyl- u. d. Calciumsuperoxyds (Nencki u Zaleski) 395.
Verdauungsprodukte, peptische, fraktionierte Abscheidung mittels Zinksulfat (Zunz) 59. — Unterscheidung d. peptischen u. pankreatischen (Harlay) 60.
Vergolden v. Metallen, Elektrolyt (v. Mażrimmen) 552*.
Verkettungen (Bischoff) 246. 247. 360. 361.
Verkohlungsofen (Wechselmann) 853*.
Verkokung (Brunck) 1005*.
Verseifung, Theorie (Lewkowitsch) 1099.
Vervielfältigungsapparat (Ponsolle) 501*.
Verzinnen (Thiel u. Sne.) 813*.
Vesuveruption, Salzsublimationen (Franco) 491.
Vesuvlaven v. 1895, Natriumbicarbonat (Matteucci) 491.
Vicin (Ritthausen) 125.
Victorium (Crookes) 748.
Vieh, Zeichnen (Gibson) 1076*.
Vinylalkohol, Farbenrkk. (Rimini) 474.
Vinylamin, Konst. (Howard u. Marckwald) 365.
Vinylessigsäure (Wislicenus) 862; (Fichter u. Krafft) 1017.
Vinylglykolsäure (Van der Sleen) 864.
Vinylthioäthylenthioglykolsäure (Strömholm) 1108.
Violursäure, farbige Salze (Guinchard 290.
Vitellin, Nachweis in Margarine (Mecke) 322.
Vogelbeerensäure, optisches Verh. (Walden) 1088.
Volumenometer (Linebarger) 1.
Wachs der Bacillariaceen (Krämer und Spilker) 1138.
Wägegläschen nach Holde (Kaehler und Martini) 506.
Wägung in Glasgefäfsen (Büttner) 568.
Wärmeaustauschvorrichtung (Niemeyer; Levy) 736*.
Wärmeschutzmasse (Michell) 599*.
Wässer, natürl., Nachw. von Ammoniak, Salpeter u. salpetriger Säure (Winkler) 142. 320.
Walkfarbstoffe, neue (Ullrich) 796.
Wallnufskuchen (Fallot) 629.
Waschturm (Walter) 551*.
Wasser, Analyse (Bailey u. Johnston) 224. — v. Bagnoli (Nasini u. Salvadori) 846. — Best. d. Salpeters. (Russmurm) 598; (Hönig) 1032. — biochem. Reinigung (Tixier) 968. — Entfernung v. Kalk u. Magnesia (Griffin) 575. — Entfernen v. Sand (Salzberger) 980*. — hämostatisches, v. Pagliari (Griggi) 592. — hartes, Einw. auf Metalle (Howe u. Morrison) 62. — Hygiene (Levy u. Bruns) 1129. — Messungen v. Trübung (Mason) 348. — v. Monsummano (Albertoni u. Coronedi) 591. — Reinigung (Malméjac) 1065. — Sättigen mit Kohlens. (Mendelsohn) 1006*; in Syphonflaschen mit Kohlens. (Csaplovics und Záborszky) 891*. — Sterilisierung durch Chlorkalk (Lode) 725. — — Ursprung d. blauen Farbe (Spring) 578.
Wassergas (Van Breukeleveen u. ter Horst) 1071. — kontinuierliche Erzeugung (Clauss) 600*. 854*.
Wassergasanlagen, Flugasche (Jahoda) 238.
Wassergasverfahren (Lunge) 686.
Wasserleitungskitt, antiker (Dörner) 795.
Wasserreinigungsanlage (Wehrenpfennig) 1039*.
Wasserstoff, Best. in stickstoffhaltigen Substanzen (Tower) 452; durch Verbrennung (Dennis u. Hopkins) 139. — Entwickelung (Coehn) 355. — Erstarrung (Dewar) 747. — Verb. mit CS_2 (Berthelot) 411.
Wasserstoffspektrum, Einfl. d. Drucks (Wilsing) 554.
Wasserstoffsuperoxyd, Gehaltsbest. (Deroide) 847. — als Reagens für Salicyls. (Ridenour) 848.
Wasserstrahlgebläse für Prefsgasbeleuchtung (Rothgiefser) 853*.
Wasserversorgung, Sandfiltration (Goetze) 398.
Wasserzeichen, farbige, Darst. (Zweifel u. Affeltranger) 894*.
Wechselstrom (Roepper u. Richards) 1071*.
Wein, Best. reduzierender Zucker (Pellet) 573. — Nachw. v. Fluor (Paris) 593. — ungewöhnliches Verh. b. Tanningehalt (Bellier) 569.

Weine, alkoholfreie, Zus. (Süss) 636. — Citronens. enthaltende (Kunz) 732. — französische, Fälschungen in Deutschland 970.
Weinfabrikation in Luxemburg (Look) 971.
Weingeist, Wrkg. auf d. Atmung der Menschen (Wendelstadt) 345.
Weinhefen, Analyse (Soldaini) 150.
Weinsäure. Einw. auf metallisches Eisen (Ulsch) 538. — Farbenrk. (Wolff) 569.
Weinstatistik für 1897 (Sonntag) 461.
Weinstein, Analyse (Soldaini) 150.
Weifsgerberei (Jean) 574.
Weizen, Unters. (Frankforter u. Harding) 629. — Veränderungen beim Schimmeln u. Auswachsen (Scherpe) 398.
Weizenkleber (Ritthausen) 125.
Weizenmehl, Fälschung durch Reismehl 970.
Wellenöl (Thomas) 219.
Wiborghphosphat (Nilson) 136.
Wichse, Darst. (Wolff) 688*.
Widerstände, elektrische (Chem.-elektr. Fab. Prometheus) 799*
Wismut, kolloidales (Lottermoser) 15.
Wismutcarbonat v. Schneeberg (Arzruni, Thadéeff u. Dannenberg) 72.
Wolfram (Stavenhagen) 88; (Smith) 1095. Oxydationswärme (Delépine und Hallopeau) 989.
Wolframaluminiumlegierung (Stavenhagen) 88.
Wolframchlorobrmide (Defacqz) 820.
Wolframdioxyd (Delépine und Hallopeau) 990.
Wolframgeschofs (Roth u. Kruka) 984*.
Wolframpentabromid (Defacqz) 16.
Wolframregulus (Stavenhagen) 88.
Wolframüberjodsaure Salze (Rosenheim u. Liebknecht) 581.
Wollartige Fasern, Darst. aus Jute, Hanf, Flachs (Reiser) 894*.
Wurstfärbemittel (Frühling) 319.
Wurstwaren, Räucherfarbe (Juckenack u. Sendtner) 62.
Wurzelausscheidungen (Kohn) 720.

Xanthinbasen in Rohrzucker (Shorey) 440.
Xanthinkörper d. Nebennieren (Okerblom) 560.
Xanthion (Graebe u. Roeder) 205.
Xanthon, Oxim u. Phenylhydrazon (Graebe u. Roeder) 205.
Xanthonphenylimin (Graebe u. Roeder) 205.
Xanthophyll (Schunck) 343.
Xanthonsäure (Graebe) 204.
Xenon, Stellung im periodischen System (Howe) 578.
Xylidin, kryoskospisches Verh. (Garelli u. Calzolari) 512.
Xylidine, isomere, Trennung (Hodgkinson u. Limpach) 1113.
Xylol (Meissel) 756.
Xyloldioxim (Zinke u. Schwarz) 304.
Xylylaznitrosodinitrobenzol (Willgerodt u. Klein) 655.
Xylylaznitrosonitrobenzol (Willgerodt und Klein) 655.
Xylylenfurazan (Zincke u. Schwarz) 305.
Xylylhydrazin (Willgerodt u. Klein) 655.
Xylylphenylcarbinol, Krystallform (Meigen) 112.
Xylylphenylketon, Krystallform (Meigen) 112.
Xylylpseudoazimidodinitrobenzol (Willgerodt u. Klein) 655.
Xylylsäurethioanilid (Gattermann) 192.

Zähne, künstl. (Miller) 814*.
Zahn, künstl. (Dennett) 984*.
Zahnaschen, Fluorfrage (Harms) 884.
Zanzibar-Carbon (Polenske) 401.
Zelle, Chemie (Sosnowski) 587.
Zellsubstanzen, phosphorhaltige und durch Mineralsäuren fällbare, Darst. (Neumann) 502*.
Zentrifugaltrockenvorrichtung (Simon) 463*.
Zentrifuge, Anw. zum Sammeln der Ndd. (Meillère) 138.
Zeolithe (Friedel) 843; (Glinka) 1063.
Ziegel, Darst. (Price) 498*.
Zimmtaldehydphenylhydrazon (Hyde) 201.
Zimmthydroxamsäure (Thiele u. Pickard) 910.
Zimmtsäure, Einw. von Jod in Pyridinlsg. (Ortoleva) 527.
Zimmtwasser, Best. d. Gehaltes (Duyk) 455.
Zink, Ammoniumdoppelphosphat (Austin) 1032. — brommesakonsaures, Krystallform (Reuter) 179. — Dest. (Florence) 1073*. — Doppelphosphate mit Ammonium (Austin) 791. — elektrolytische Best. (Riederer) 632; Gewinnung (Hentschel und Hoffmann) 981*. — Fällung durch Schwefelwasserstoff (Budděus) 963*. — Gesundheitsschädlichkeit (Jacobj) 400. — Verbindungswärme mit Kupfer (Baker) 1090. — volumetrische Best. (Pouget) 349.
Zinkblende (Miers, Hartley u. Dick) 786.
Zinkchlorid, geschmolzenes, Elektrolyse (Schultze) 13; Leitvermögen (Schultze) 14.
Zinkhaltige Äpfelschnitte, Wrkg. (Brandl u. Scherpe) 400.
Zinkstaubküpe (Binz u. Rung) 235.
Zinn, physikalische Isomerie (Schaum) 579. — Trennung von Antimon (Bornemann) 403.
Zinnbromojodid (Lenormand) 521.
Zinnchlorid, elektrolytisches Verh. (Dittenberger u. Dietz) 521.
Zinnchlorojodid (Lenormand) 521.
Zinnoxalsaure Salze (Rosenheim u. Platsch) 24.
Zinnsäure, kolloidale (Lottermoser) 15.

Ziswara (Zega u. Majstorović) 319.
Zoarginin (Gulewitsch) 121.
Zucker, Best. in Fettsubstanzen (Possetto) 977; im Harn (Pellet) 574; in Most u. Wein (Pellet) 573; im Urin nach der Lehmann'schen Methode (Barth) 455. — Bildg. aus Eiweifs (Cohn) 562; aus Fett bei Diabetes mellitus (Rosenqvist) 450. — gewichtsanalytische Best. (Bolm) 686. — jodometrische Best. (Schoorl) 405. — Nachweis mit Phenylhydrazin (Neumann) 1038. — reduzierende, gewichtsanalytische Best. (Chapelle) 1084.
Zuckerarten, Best. durch Wägen d. Kupferniederschlages (Meillère u. Chapelle) 155.
Zuckerbakterium (Ward u. Green) 134.
Zuckerfabriken, Ablagerungen (Andrlík) 460.
Zuckerlösung, Klärung mit Bleiessig (Pellet) 452.
Zuckerlösungen, Einw. auf Ätzkalk (Andrlík) 459.
Zuckerrübe, Einfl. d. Kalidüngung auf d. Entwickelung (Stoklasa) 490. — Entstehung der Pentosane und Pentosen (Stoklasa) 57. — Nährstoffaufnahme (Wilfarth) 536. — physiolog. Bedeutung d. Furfuroide (Stoklasa) 58.
Zuckerrübensäfte, Dunkelwerden (Epstein) 1141.
Zuckerrübensamen (Stoklasa) 1141.
Zuckersäure (v. Faber u. Tollens) 902.
Zuckersaft, Anwärmer (Markwort) 1076*.
Zuckerstangen, Darst. (May) 279*.
Zündband (Retemeyer) 637*.
Zündhölzer, Darst. (Fog und Kirschner) 893*. — Ersetzung des Phosphors (Craveri) 461. — ohne Köpfe (Höland) 548.
Zustand, fester, Grenzen (Tammann) 513.
Zustandsgleichung, Theorie u. Aufstellung (Reinganum) 955.
Zymase (Wróblewski) 672.
Zymophore Gruppe (Morgenroth) 1060.

Register der Patentnummern.

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
97 585	79	102 457	80	102 752	78	103 045	464
100 472	78	102 458	504	102 753	816	103 047	600
100 869	78	102 459	240	102 754	597	103 048	600
100 964	78	102 460	498	102 755	463	103 049	499
101 024	78	102 462	498	102 758	497	103 051	552
101 527	159	102 464	599	102 774	80	103 054	980
101 606	78	102 465	279	102 818	600	103 057	501
101 690	79	102 480	78	102 819	895	103 058	552
101 757	79	102 481	78	102 820	464	103 059	597
101 774	160	102 518	462	102 821	328	103 060	550
101 832	79	102 527	78	102 823	812	103 062	502
101 833	240	102 528	497	102 824	500	103 063	501
101 913	736	102 529	464	102 825	497	103 064	496
101 922	160	102 533	240	102 826	160	103 065	599
101 952	159	102 535	498	102 843	551	103 068	736
101 991	79	102 537	160	102 845	598	103 078	599
102 003	159	102 538	598	102 853	464	103 102	600
102 067	463	102 539	240	102 870	551	103 113	597
102 081	79	102 548	280	102 875	551	103 117	551
102 086	78	102 550	280	102 890	891	103 118	499
102 096	408	102 616	280	102 891	408	103 119	812
102 145	279	102 618	280	102 892	462	103 139	499
102 153	463	102 629	80	102 893	462	103 144	736
102 161	498	102 631	501	102 894	462	103 145	736
102 163	279	102 632	501	102 895	497	103 146	503
102 178	280	102 633	78	102 897	352	103 147	503
102 200	79	102 634	408	102 898	352	103 148	463
102 230	463	102 635	80	102 899	499	103 149	504
102 233	160	102 636	80	102 900	598	103 150	548
102 234	160	102 637	464	102 915	500	103 151	499
102 237	79	102 638	328	102 917	812	103 152	853
102 240	498	102 639	498	102 923	159	103 153	853
102 241	80	102 640	498	102 953	814	103 154	499
102 246	498	102 641	498	102 956	463	103 155	552
102 284	80	102 642	499	102 957	502	103 156	500
102 295	79	102 643	279	102 958	159	103 162	502
102 313	280	102 644	499	102 959	499	103 163	599
102 314	280	102 645	499	102 961	598	103 208	811
102 316	497	102 646	464	102 962	500	103 212	894
102 317	328	102 647	891	102 963	500	103 213	599
102 318	498	102 648	279	102 964	551	103 218	853
102 319	160	102 659	280	102 965	464	103 219	853
102 327	279	102 669	463	102 966	500	103 220	853
102 349	279	102 672	327	102 967	500	103 242	551
102 350	279	102 673	160	102 968	501	103 294	891
102 355	463	102 674	498	102 969	501	103 295	891
102 359	159	102 675	500	102 986	550	103 296	891
102 365	160	102 676	240	102 988	500	103 298	928
102 370	80	102 739	280	103 024	597	103 299	503
102 404	463	102 743	463	103 040	464	103 301	549
102 438	501	102 745	408	103 041	550	103 302	549
102 446	463	102 748	497	103 042	550	103 303	853
102 455	407	102 749	327	103 043	501	103 304	853
102 456	80	102 750	499	103 044	464	103 305	600

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
103 307	853	103 576	688	103 851	952	104 046	736
103 308	463	103 577	854	103 855	1075	104 089	979
103 309	597	103 579	735	103 856	925	104 092	894
103 310	812	103 580	600	103 857	948	104 097	952
103 311	638	103 581	927	103 858	949	104 099	1006
103 313	501	103 582	799	103 859	949	104 102	1077
103 315	637	103 583	597	103 860	813	104 103	926
103 327	599	103 584	854	103 861	896	104 104	799
103 328	550	103 586	816	103 862	896	104 105	923
103 330	551	103 587	981	103 863	855	104 106	923
103 331	551	103 588	636	103 864	895	104 107	856
103 364	1039	103 589	599	103 865	925	104 108	981
103 367	496	103 591	814	103 866	815	104 109	983
103 368	812	103 592	892	103 868	1076	104 110	982
103 369	798	103 612	895	103 578	927	104 111	982
103 370	600	103 613	895	103 898	922	104 112	893
103 371	736	103 616	736	103 899	895	104 113	815
103 396	550	103 642	952	103 902	895	104 115	892
103 398	1006	103 643	1039	103 912	811	104 159	983
103 399	892	103 644	552	103 915	894	104 168	1007
103 400	892	103 645	639	103 916	894	104 169	1007
103 406	498	103 646	639	103 921	1077	104 170	736
103 407	497	103 648	736	103 922	855	104 171	814
103 408	600	103 658	928	103 923	855	104 172	982
103 421	735	103 659	800	103 924	812	104 173	799
103 428	814	103 660	639	103 925	813	104 180	856
103 437	501	103 661	854	103 926	922	104 181	1005
103 438	798	103 676	894	103 927	855	104 184	984
103 439	688	103 683	504	103 928	855	104 185	982
103 441	598	103 684	688	103 930	855	104 186	891
103 442	598	103 685	640	103 931	855	104 187	813
103 443	891	103 686	640	103 933	852	104 188	800
103 445	814	103 687	640	103 934	813	104 189	893
103 446	814	103 688	896	103 943	948	104 190	893
103 454	600	103 689	854	103 947	895	104 192	815
103 456	736	103 690	854	103 948	736	104 194	815
103 472	853	103 719	892	103 978	892	104 195	815
103 505	895	103 720	892	103 979	928	104 197	815
103 506	1037	103 723	688	103 980	949	104 198	816
103 507	853	103 724	854	103 981	925	104 217	799
103 508	853	103 725	637	102 982	949	104 221	812
103 509	853	103 726	896	103 983	949	104 224	981
103 510	551	103 729	854	103 984	893	104 226	894
103 511	638	103 730	812	103 985	799	104 229	855
103 512	854	103 731	893	103 986	799	104 230	950
103 513	854	103 733	599	103 987	922	104 231	799
103 515	816	103 762	812	103 988	923	104 234	1074
103 516	638	103 771	735	103 989	925	104 236	798
103 517	637	103 772	854	103 990	856	104 237	926
103 518	637	103 777	814	103 991	813	104 238	984
103 520	814	103 796	735	103 992	893	104 239	1074
103 538	891	103 798	812	103 993	813	104 241	816
103 541	895	103 804	812	103 994	815	104 242	816
103 560	812	103 805	894	103 996	980	104 243	799
103 562	798	103 810	854	103 030	894	104 244	923
102 573	892	103 812	1075	104 034	855	104 279	813
103 574	640	103 823	798	104 035	856	104 280	950
103 575	688	103 832	798	104 036	856	104 281	926

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
104 282	924	104 477	952	104 634	984	104 908	1039
104 283	921	104 479	983	104 635	1004	104 909	1007
104 284	1005	104 493	1007	104 637	1007	104 910	983
104 285	982	104 494	1077	104 661	1075	104 924	1007
104 317	924	104 495	951	104 662	1077	104 925	1006
104 319	1005	104 496	926	104 663	1038	104 928	1004
104 320	1005	104 497	1074	104 664	982	104 953	1080
104 322	984	104 498	925	104 665	1040	104 984	1075
104 354	1039	104 499	856	104 666	1040	104 985	1075
104 356	856	104 501	1006	104 667	1008	104 986	1075
104 357	800	104 502	1006	104 668	1005	104 987	1007
104 358	1007	104 503	1007	104 669	984	104 988	1076
104 359	1077	104 504	895	104 670	1073	104 989	981
104 360	950	104 505	893	104 671	1075	104 990	1073
104 361	951	104 521	800	104 672	1039	104 993	1074
104 362	951	104 532	984	104 738	984	105 006	1078
104 363	893	104 544	952	104 745	1005	105 007	1072
104 364	1073	104 545	896	104 746	1005	105 008	1072
104 365	896	104 546	856	104 747	1040	105 013	1074
104 366	924	104 547	1040	104 748	1008	105 014	1074
104 367	924	104 566	1039	104 749	1037	105 015	1074
104 368	1006	104 567	952	104 750	1036	105 022	1075
104 370	853	104 568	800	104 751	1006	105 023	1040
104 371	798	104 569	896	104 757	1076	105 048	1077
104 372	984	104 570	1006	104 789	1076	105 049	1073
104 373	894	104 571	798	104 793	983	105 050	1079
104 375	894	104 572	981	104 831	1074	105 051	1080
104 377	984	104 576	813	104 832	1076	105 052	1079
104 378	980	104 618	979	104 834	1005	105 053	1039
104 379	980	104 620	1039	104 863	1075	105 054	1078
104 398	736	104 621	1075	104 864	1005	105 055	1040
104 434	1006	104 622	1005	104 872	983	105 056	1040
104 435	984	104 623	980	104 900	1071	105 057	1078
104 436	856	104 624	952	104 901	1038	105 058	1078
104 437	891	104 625	1007	104 902	1038	105 059	1075
104 438	891	104 626	1006	104 903	1038	105 076	1074
104 439	1006	104 630	981	104 904	1039	105 079	1073
104 440	1007	104 631	981	104 905	984	105 080	1076
104 442	800	104 632	1073	104 906	1037	105 081	1074
104 466	1006	104 633	1076	104 907	1006	105 083	1075

Statistik der Referate.

Nach Zahl. 1899, II.

Nummer.	Apparate.	Allgemeine und physikal. Chemie.	Anorgan. Chemie	Organische Chemie.	Physiol. Chemie.	Gärungschemie und Bakteriologie.	Hygiene und Nahrungsmittelchem.	Medizinische Chemie.	Pharmaz. Chemie.	Agrikulturchemie.	Mineralog. und geolog. Chemie	Analyt. Chemie.	Technische Chemie.	Bibliographie.	Patente.	Summe.
1	3	19	30	47	16	—	6	4	—	6	20	—	—	18	29	198
2	4	6	9	76	—	16	—	—	—	5	—	57	—	16	15	204
3	6	16	16	58	14	6	6	—	—	—	12	20	22	—	5	181
4	—	8	5	36	11	3	—	8	—	—	8	10	10	18	18	135
5	—	—	—	46	—	—	4	—	—	—	—	13	3	—	5	71
6	—	8	10	13	9	3	—	—	—	—	—	9	—	17	2	71
7	—	12	5	45	13	—	8	—	—	—	4	13	—	—	5	105
8	—	7	7	49	7	6	—	7	—	—	—	24	5	—	25	137
9	—	18	8	25	14	—	10	—	—	5	9	13	—	—	60	162
10	10	11	16	15	5	4	—	—	10	4	—	17	14	—	23	129
11	—	—	7	3	19	—	6	—	—	—	5	22	3	—	—	65
12	2	4	4	5	6	—	—	—	—	2	4	9	4	8	29	77
13	—	4	6	24	—	—	—	4	9	7	—	16	3	—	15	88
14	—	—	8	36	9	4	—	—	—	—	18	10	—	20	5	110
15	1	12	5	34	5	5	3	—	—	—	-	9	7	—	16	97
16	3	13	4	39	2	—	—	—	—	1	22	15	4	29	22	154
17	—	—	—	12	—	—	—	—	—	—	3	—	—	21	43	79
18	—	1	5	20	6	—	—	—	—	—	10	17	—	—	43	102
19	—	4	—	23	9	—	—	—	—	—	—	15	—	—	53	104
20	3	—	—	22	2	4	—	—	4	—	2	—	—	23	25	85
21	—	—	7	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	35
22	—	11	—	13	—	—	17	8	—	—	—	18	—	9	33	109
23	—	—	6	10	4	—	—	—	—	—	2	—	—	—	41	63
24	—	12	—	15	11	—	3	—	—	—	—	12	—	—	24	77
25	—	—	15	22	—	9	—	—	—	—	7	—	12	—	54	119
26	7	8	22	52	7	2	3	1	2	10	4	5	3	—	31	157
Sa.	39	174	195	748	169	62	66	27	25	40	130	324	90	179	646	2914

1899, I. und II.

I.	52	194	220	839	136	91	58	23	38	37	94	363	126	190	652	3113
II.	39	174	195	748	169	62	66	27	25	40	130	324	90	179	646	2914
Sa.	91	368	415	1587	308	153	124	60	63	77	224	687	216	369	1298	6027

Statistik der Referate

Nach Umfang nach Kolumnen. 1899, I.

Nummer	Apparate	Allgemeine und physikal. Chemie	Anorgan. Chemie	Organische Chemie	Physiol. Chemie	Gärungschemie und Bakteriologie	Hygiene und Nahrungsmittelchem.	Medizinische Chemie	Pharmaz. Chemie	Agrikulturchemie	Mineralog. und geolog. Chemie	Analyt. Chemie	Technische Chemie	Bibliographie	Patente	Summe
							K o l u m n e n									
1	1,6	5,4	9,4	38,2	6,4	—	1,9	1,6	—	3,1	8,8	—	—	0,9	2,7	5 Bog.
2	1,9	2,8	2,7	41,0	—	6,8	—	—	—	1,8	—	19,9	—	1,0	2,1	5 „
3	2,0	8,1	5,9	34,5	5,0	1,8	1,8	—	—	—	4,8	7,6	8,3	—	0,7	5 „
4	—	2,8	1,8	12,5	5,9	1,7	—	2,1	—	—	4,2	3,5	2,2	1,1	2,2	2½ „
5	—	—	—	36,1	—	—	1,5	—	—	—	—	5,5	3,4	—	1,5	3 „
6	—	3,4	3,9	7,2	3,0	1,7	—	—	—	—	—	2,7	—	1,1	1,0	1½ „
7	—	5,9	1,9	32,0	4,5	—	4,0	—	—	—	1,9	4,2	—	—	1,6	3½ „
8	—	2,8	2,8	29,1	2,6	3,3	—	2,4	—	—	—	7,5	2,5	—	3,0	3½ „
9	—	5,2	2,5	9,3	3,6	—	3,4	—	—	1,6	2,2	3,7	—	—	8,5	2½ „
10	3,3	6,7	8,8	5,2	1,3	1,4	—	—	1,9	3,8	—	6,4	4,8	—	4,4	3 „
11	—	—	2,7	1.9	6,4	—	3,4	—	—	—	1,3	6,5	1,8	—	—	1½ „
12	1,0	2,4	2,9	3,9	2,7	—	—	—	—	1,4	1,9	2,4	1,2	0,5	3,7	1½ „
13	—	1,9	4,5	17,2	—	—	—	1,0	1,9	2,3	—	6,1	0,7	—	4,4	2½ „
14	—	—	3,1	25,7	2,7	2,5	—	—	—	—	6,3	5,7	—	1,0	1,0	3 „
15	1,2	7,4	2,8	20,0	2,7	2,4	1,6	—	—	—	—	5,5	2,5	—	1,9	3 „
16	3,2	5,4	4,0	31,3	0,9	—	—	—	—	0,7	7,5	5,5	0,8	1,4	3,3	4 „
17	—	—	—	8,5	—	—	—	—	—	—	1,1	—	—	1,0	5,4	1 „
18	—	2,0	1,7	17,1	2,5	—	—	—	—	—	6,4	6,0	—	—	4,3	2½ „
19	—	4,4	—	20,1	3,8	—	—	—	—	—	—	5,5	—	—	6,2	2½ „
20	2,4	—	—	15,7	0,8	1,7	—	—	2,2	—	0,5	—	—	1,3	7,4	2 „
21	—	—	4,2	15,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,8	1½ „
22	—	4,8	—	10,2	—	—	4,0	1,0	—	—	—	6,1	—	0,6	5,3	2 „
23	—	—	6,4	10,6	1,4	—	—	—	—	—	1,2	—	—	—	4,4	1½ „
24	—	7,0	—	12,5	3,0	—	1,5	—	—	—	—	4,0	—	—	4,0	2 „
25	—	—	6,3	10,5	—	4,2	—	—	—	—	3,3	—	6,4	—	9,3	2½ „
26	5,5	4,3	6,4	28,8	2.3	0,7	1,2	0,6	1,0	4,4	3,2	2,4	1,4	1,8	—	4 „
Sa. Kol.	22,1	82,7	84,7	494,1	61,5	28,2	24,3	8,7	7,0	19,1	54,1	116,7	36,0	11,7	93,1	71½ Bg.

1899, I. und II.

Sa.	25,0	91,5	93,2	578,4	54,8	32,3	26,4	6,2	10,8	19,2	57,0	145,7	44,4	14,2	105,4	81½ Bg.
	22,1	82,7	84,7	494,1	61,5	28,2	24,3	8,7	7,0	19,1	54,1	116,7	36,0	11,7	93,1	71½ „
Kol.	47,1	175,2	177,9	1072,5	116,3	60,5	50,7	14,9	17,3	38,3	101,1	262,4	80,4	26,9	198,5	153 Bg.

Bandnummern oder Jahrgänge

aller Journale, aus denen im Jahre 1899, Juli bis Dezember (C. 99. II.) erschöpfend referiert worden ist.

Andere, der Chemie ferner stehende Journale, aus denen einzelne Referate entnommen wurden, sind in diesem Verzeichnis übergangen.

Zugleich als Zeittafel für 1899. II. dienend.

American Chemical Journal . . . 22.
American Journal of Pharmacie . . . 71.
American Journal of science (Silliman) . . . [4] 7.
Analyst, The . . . 24.
Annalen der Chemie (s. Liebig's Annalen).
Annalen der Physik und Chemie (Wiedemann) . . . 68. 69
Annales de Chimie analytique appliquée . . . 4.
Annales de Chimie et de Physique . . . [7] 17. 18.
Annales de l'Institut Pasteur . . . 13.
Annali di Farmacoterapia et Chimica . . . 1899.
Apotheker-Zeitung . . . 14.
Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt . . . 15.
Archiv der Anatomie u. Physiologie (His und Engelmann). Physiologische Abteilung u. Supplement I. II. . . 1899.
Archiv für experimentelle Pathologie u. Pharmakologie . . 42. 43.
Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (Pflüger) . . . 76. 77. 78.
Archiv für Hygiene . . . 35. 36.
Archiv für klinische Medizin . 62. 63.
Archiv für pathologische Anatomie (Virchow) . . . . 157—158.
Archiv der Pharmazie . . . 237.
Archiv f. wiss. Photographie . . . 1.
Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles . . . [2] 2. 3.
Archives des sciences biologiques (St. Pétersbourg) . . . —
Archives des sciences physiques et naturelles (Genève) . [4] 7. 8.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Rendiconti (Roma) . . . [5] 8. II.
Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft . . . 17.
Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft . . . 32.
Berichte der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft (Berlin) . . . 9.
Berichte der sächs. Gesellsch. der Wissenschaften . . . 51.
Berg- und Hüttenmännische Zeitung . . . 58.
Berliner klinische Wochenschrift . . . 36.
Biedermann's Centralblatt für Agrikulturchemie . . . 28.
Bollettino chimico farmaceutico . . . 38.
Botanisches Centralblatt . . . 78.
Bulletin de l'Academie impériale de St. Pétersbourg . [5] 9. 10.

Bulletin de l'Academie royale de Belgique . . . . [3] 37.
Bulletin de la Société chimique de Paris . . . . [3] 21.
Bulletin de la Société française de Minéralogie . . . . . 22.
Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse . . . . . . 69.
Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde I. Abt. . 25. 26.
Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde II. Abt. . . . . 5.
Centralblatt für innere Medizin . . . . 20.
Centralblatt der medizinischen Wissenschaften . . . . . 37.
Centralblatt für Physiologie . . . 13.
Chemical News . . . . . . 79. 80.
Chemiker-Zeitung . . . . 23.
Chemische Industrie, Die. . . . . 22.
Chemische Revue der Fett- u. Harz-Industrie . . . . 6.
Comptes rendus de l'Academie des sciences (Paris) . 128. 129.
Deutsche medizinische Wochenschrift . . . . 25.
Elektrochemische Zeitschrift . . . . 6.
Färberzeitung . . . . 10.
Fortschr. der Medizin . . . . 17.
Gazetta chimica italiana . . 29. I. 29. II.
Giornale di Farmacia, di Chimica etc. . . . . 49.
Hygien. Rundschau . . . . 9.
Jahrbuch, s. Neues Jahrbuch für Mineralogie.
Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaften . . . . [N. F.] 26.
Journal of the American Chemical Society . . . . 21.
Journal of the Chemical Society (London) . . . . 75.
Journal of the Franklin Institute . . . . 148.
Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung . . . . . 42.
Journal für Landwirtschaft . . . 47.
Journal de Pharmacie et de Chimie . . . . [6] 10.
Journal für praktische Chemie . . . . 59.
Journal of the Society of Chemical Industry . . . . 18.
Journal (The) of Physical Chemistry . . . . 3.
Liebig's Annalen . . . . 306—309.
Landwirtschaftliche Jahrbücher . . . . 28.
Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen, Die . . . . 52.
Milch-Zeitung . . . . 28.
Mitteilungen der königlich technischen Versuchs-Anstalten (Berlin) . . . . 17.
Mitteilungen des Technolog. Gewerbe-Museums, Wien . . . . 9.
Monatshefte für Chemie . . . . . . 20.
Moniteur scientifique . . . [4] 13. II.
Münchener medizinische Wochenschrift . . . . 46.
Nachrichten v. d. kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen . . 1899.
Naturwissenschaftliche Rundschau . . . . 14.
Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicologie . . . . 11.
Neues Jahrbuch für Mineralogie . . . . 1899. II.
Österreichische Chemiker-Zeitung . . . . 2.
Österreichisch-ungar. Zeitschrift f. Zucker-Industrie und Landwirtschaft . . . . 28.
Österr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen . . . . 47.
Orosi, L' . . . . 22.
Patentblatt . . . . 20.
Pharmaceutical Archives . . . . . . 2.
Pharmaceutical Journal . . . . [4] 9.
Pharmaceutical Review . . . . 17.
Pharmazeutische Centralhalle . . . . 40.
Pharmazeutische Post . . . . 32.
Pharmazeutische Zeitung (Berlin) . . . . 44.
Philosophical Magazine . . . [5] 47.
Proceedings of the Chemical Society (London) . . . . 15.
Proceedings of the Royal Society (London) . . . . 64.

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas . . . . 18.
Revue internationale des falsifications . . . . 12.
Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmazie . . . 37.
Sitzungsberichte d. mathem.-naturw. Abt. d. Bayrischen Akad. d. W. . . . . 1899.
Sitzungsberichte d. k. preuſs. Akademie der Wiss. Berlin . . 1899.
Stahl und Eisen . . . . 19.
Stazioni (Le) sperimentali agrarie italiane . . . . 32.
Therapeutische Monatshefte . . . 13.
TSCHERMAK's mineralogische und petrographische Mitteilungen . . . . 18.
Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt (Wien) . . . . 1899.
Vierteljahrsschrift f. öffentl. Gesundh.-Pflege . . . . 31.
Wiener klinische Wochenschrift . . . . 12.
Wochenschrift für Brauerei . . . 16.
Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins . . . . 37.
Zeitschrift für analytische Chemie . . . . 38.
Zeitschrift für angewandte Chemie . . . . 1899.
Zeitschrift für anorganische Chemie . . . . 21. 22.
Zeitschrift für Biologie . . . . . 38.
Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft . . . . . 51.
Zeitschrift für Elektrochemie . . . 6.
Zeitschrift für das gesamte Brauwesen . . . . 22.
Zeitschrift für Hygiene . . . 31. 32.
Zeitschrift für klinische Medizin . . . . 37.
Zeitschrift für Krystallographie . . . . 31. 32.
Zeitschrift für das landwirtschaftliche Versuchswesen in Österreich . . . . 2.
Zeitschrift für Naturwissenschaften (Halle; Leipzig) . . . 71. 72.
Zeitschrift für öffentliche Chemie . . . . 5.
Zeitschrift für physikalische Chemie . . . . 29. 30.
Zeitschrift für physikalischen u. chemischen Unterricht . . . . 12.
Zeitschrift für physiologische Chemie . . . . 27. 28.
Zeitschrift für prakt. Geologie . . . . 1899.
Zeitschrift der russischen physikal.-chemischen Gesellschaft . . . . 31.
Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- u. Genuſsmittel . . . . 2.
Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie . . . . 1899.
Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie . . . . 16.
Zeitschrift für Zucker-Industrie in Böhmen . . . . . . 23. 24.

Es haben aufgehört zu erscheinen:

Annali di Chimica e di Farmacologia. Ist übergegangen in: Annali di Farmacoterapia etc. (s. o.).

Centralblatt für klinische Medizin. Ist verbunden mit: Centralblatt für innere Medizin (s. o.).

Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene. Ist übergegangen in: Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genuſsmittel (s. o.).

Maandlblad voor Natuurwetenschappen.

Mathematische u. naturwiss. Mitteilungen (Berlin). Dafür: Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wiss. Berlin (s. o.).

Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie.

Pharmazeutische Zeitschrift für Ruſsland.

Photographisches Archiv.

Revue de la Chimie analytique et appliquée. Ist verbunden mit: Ann. de Ch. anal. appl. (s. o.).

Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel. Ist übergegangen in: Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genufsmittel (s. o.).

Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Warenkunde. Ist übergegangen in: Österr. Chemiker-Zeitung (s. o.).

Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie. Erscheint weiter unter dem Titel: Ztschr. d. Ver. d. Dtsch. Zucker-Industrie (s. o.).

Verzeichnis der Abbildungen.

1. u. 2. Rückflufskühler für Bechergläser (Göckel) 2.
3. Trichter für Filterplatten (Jaeger) 2.
4. Pyknometer (Glatzel) 2.
5. Quecksilberluftpumpe (Friedrichs) 81.
6. App. zum Reinigen des Quecksilbers (Palmaer) 81.
7. u. 8. Sicherheitsvorrichtung für Luftpumpen (Chatanay) 81.
9. Modifikation des Sprengel'schen Pyknometers (Minozzi) 82.
10. Bürettenablauf (Gawalowski) 139.
11. Kolben für Vakuumdestillation (Wogrinz) 161.
12. u. 13. Aspirator (Rosenheim) 162.
14. Uhrglashalter (Seergejeff) 162.
15. Best. des Sauerstoffs im W. (Mutschler) 226.
16. Best. der Verunreinigungen des Acetylengases (Hanekop) 239.
17—19. Darst. gesättigter Lsgg. 410.
20. Kaliapp. (Kob & Co.) 452.
21. Chemische Analyse des Meteoriten von Zavid (Hödlmoser) 492.
22. App. zur Best. der Trockensubstanz und des Fettgehaltes der Milch (Sonn) 498.
23. Rührelektrode (Berlin) 505.
24. Wägegläschen (Holde) 505.
25. Trockenofen (Kaehler) 506.
26. Rückschlagsventil (Bölsing) 506.
27. Heberverschlufs für Reduktionskölbchen (Göckel) 506.
28. Schwefelwasserstoffapp. (Gawalowski) 507.
29. Exsikkator (Gawalowski) 507.
30. Best. der Dampfdichte (Winkler) 508.
31. Ionengeschwindigkeit (Masson) 514.
32. Destillationsvorlagen (Raabe) 577.
33. Rührer (Prisemuth) 577.
34. Asbestfilter (Lohse) 689.
35. Messung der Leitfähigkeit (Dawson und Williams) 692.
36. Rückflufskühler (Kob & Co.) 738.
37. Dampfdichtebestimmung (Bleier und Kohn) 738.
38. Erstarrung des Wasserstoffs (Dewar) 747.
39—41. Objektträger (Hebebrand) 790.
42. Gaswaschapparat (Schaller) 897.
43—45. Schutz für eingeschmolzene Platindrähte (Palmaer) 898.
46 u. 47. Herstellung von Pflanzenasche (Tucker) 898.
48. Zur Best. des Atomgewichts des Bors (Gautier) 1042.
49. Siedepunktsapparat (Bigelow) 1081.
50. Fraktionierte Destillation (Oddo) 1081.
51. Kennzeichnung der Flamme (Teclu) 1082.
52. Umkehrung der Flamme (Teclu) 1082.
53—56. Ozonapparate (Teclu) 1083.
57. Elektrischer Röhrenofen (Helbig) 1084.
58. Glocken-Elektrolyseur (Wolffenstein) 1084.
59. Elektrolytisches Stativ (Peters) 1085.

Druckfehlerberichtigung.

Zu Band 97. II.

S. 856 Formel IV.: Die CH_2- u. CO-Gruppen müssen vertauscht werden.

Zu Band 99. I.

„ 286 Z. 2 u. 1 v. u.
„ 287 Z. 4, 8, 10, 12, 15 v. o.
„ 789 Z. 7, 9, 11, 25 v. o. } statt: ω lies: w.
„ 789 Z. 2, 9, 10, 12 v. u.
„ 790 Z. 7, 10, 15, 21 v. o.
„ 1045 Z. 2 v. o. statt: 11. lies: 9.
„ 1211 Z. 12 v. u. statt: C-Atom lies: H-Atom.
„ 1212 Z. 4 v. o. statt: Na-Alkoholat lies: durch Reduktion mit Na und A.
„ 1212 Z. 5 v. o. vor „rauchende" einzuschalten: nicht.
„ 1212 Z. 23 v. o. statt: Kp_{758}. 144° lies: Kp_{758}. 114°.
„ 1213 Z. 11 v. o. vor „rauchende" einzuschalten: nicht.
„ 1240 Z. 4 v. u. statt: $CH_3\cdot CH(OH)\cdots$ lies: $CH_3\cdot C(OH)\cdots$
„ 1447 Z. 4 v. u. statt: $C_{10}H_{18}N(\cdots$ lies: $C_{17}H_{19}N(\cdots$
„ 1448 Z. 14 v. u. statt: $C_{18}H_{14}NO_3Ag$ lies: $C_{18}H_{14}NO_2Ag$.

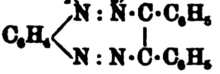
Zu Band 99. II.

S. 14 Z. 15 v. o. statt: Schulze lies: Schultze.
„ 15 Z. 11 v. o. statt: 20. 352—76. lies: 24. 327.
„ 15 Z. 10 u. 9 v. u. statt: durch · · · · SS. lies: Durch Alkali- u. Ammoniaksalze kolloidal, durch andere Salze u. SS.
„ 22 Z. 10 v. u. statt: Diisomalons. lies: Diisoamylmalonsäure.
„ 25 Z. 22 v. u. in der Formel statt: (COOH) lies: $(COOH)_2$.
„ 36 Z. 8 v. o. in der Formel statt der letzten Gruppe: C_2H_3 lies: C_2H_5.
„ 90 Z. 12 v. o. in der Formel statt der letzten Gruppe: C_2H_5 lies: OC_2H_5.
„ 92 Z. 3 v. o. statt: COOH lies: $COOC_2H_5$.
„ 92 Z. 25 v. o. Die erste Formel heifst: $CO_2H\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{18}$.
„ 92 Z. 25 v. o. Die zweite Formel heifst: $CO_2H\cdot C_6H_{14}\cdot CO_2C_{10}H_{18}$.
„ 92 Z. 26 v. u. in der Formel statt: $C_{10}H_{14}$ lies: $C_{10}H_{18}$.
„ 115 in Formel VI. statt: CO_2 lies: CO.
„ 116 Z. 7 v. o. statt: $(C_{10}H_{15}CO_2)$ lies: $(C_9H_{15}CO_2)$.
„ 120 Z. 21 v. u. statt: $C_{10}H_2N_2Cl_6(COCH_3)$ lies: $C_{10}H_2O_3N_2Cl_2(COCH_3)_2$.
„ 120 Z. 21 v. u. statt: (COC_6H_5) lies: $(COC_6H_5)_2$.
„ 181 Z. 11 v. o. statt: 77 lies: 79.
„ 181 Z. 1 v. u. statt: D. lies: Darst.
„ 182 Z. 19 v. o. statt: Stoppe lies: Arppe.
„ 184 Z. 18 v. o. statt: $\cdots\cdot\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot CH_2\\ CH_2 \text{———} CO\end{matrix}\right\rangle CH_2$ lies:

$$\cdots\cdot\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot CH_2\\ CO \text{———} CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2.$$

„ 188 Z. 3 v. o. statt: $C_{17}H_{12}ClOBr_4$ lies: $C_{17}H_{12}Cl_2OBr_4$.
„ 191 Z. 14 v. u. statt: $CH_3\cdot ON(C_6H_3Cl_2)Cl$ lies: $CH_3\cdot CO\cdot N(C_6H_3Cl_2)Cl$.
„ 196 Z. 14 v. o. statt: CO : $N^1\cdot C_6H_4$ lies: CO : $N^1\cdot C_6H_3$.
„ 209 Z. 24 v. u. statt: $\cdots)CHCCl$ lies: $\cdots)CHCCl_3$.
„ 248 Z. 15 v. u. statt: Diperido··· lies: Dipiperido···

S. 250 Z. 10 v. u. statt: $\cdots 6H_2(CH_3)\cdots$ lies: $\cdots 6H_2 \cdot OH(CH_3)\cdots$

„ 251 Z. 19 v. o. statt:  lies: $C_6H_4<{N:C\cdot C_6H_5 \atop N:C\cdot C_6H_5}$.

„ 253 Z. 24 v. o. statt: Camphorons. lies: Camphonons.

„ 253 Z. 15 v. u. statt: $COOH\cdot C_7H_8(CO)_2O$ lies: $COOH\cdot C_7H_{12}(CO_2)O$.

„ 288 Z. 26 v. u. statt: saure lies: symmetrische.

„ 336 Z. 12 v. u. statt: C_3HCl_5 lies: $C_3H_2Cl_6$.

„ 360 Z. 7 v. u. statt: 264 lies: 246.

„ 363 Z. 12 v. o. statt: $(C_7H_8O_3N_2)$ lies: $(C_7H_2O_3N)_2$.

„ 365 Z. 11 v. o. statt: $C_{16}H_{31}\cdots$ lies: $C_{15}H_{31}\cdots$

„ 431 Z. 8 v. u. Gleichung, rechte Seite, statt: $=\!\overset{|}{N}\cdot R'$ lies: $=\!\overset{|}{C}\cdot R'$.

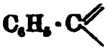
„ 432 Z. 9 v. u. statt: $CH_3\cdot(NOH)\cdots$ lies: $CH_3\cdot C(NOH)\cdots$

„ 434 Z. 22 v. o. statt: $C_9H_7N_8Br_2$ lies: $C_9H_7N_3Br_2$.

„ 448 Z. 1 v. u. statt: 223—222° lies: 228—226°.

„ 524 Z. 6 v. u. statt: $C_9H_{19}N_2O_3$ lies: $C_9H_{17}N_3O_3$.

„ 608 Z. 14 v. o. statt: $C_7H_{13}NO_2$ lies: $C_7H_{15}NO_2$.

„ 608 Formeln I. u. III. statt: lies: 

„ 610 Z. 14 v. u. statt: Kp_{17}. lies: Kp_{15}.

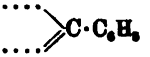
„ 610 Z. 3 v. u. statt: 51° lies: 91°.

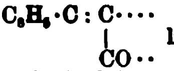
„ 648 Z. 24 v. u. statt: $[6H_2(CH_3)_3]_2S$ lies: $[C_6H_2(CH_3)_3]_2S$.

„ 664 Z. 2 v. o. statt: 66 lies: 60.

„ 665 Z. 19 v. o. statt: Dibenzyl lies: Dibenzylketon.

„ 665 Z. 27 v. o. statt: $C_2H_5\cdot CH_2\cdots$ lies: $C_6H_5\cdot CH_2\cdots$

„ 665 Z. 34 v. o. statt:  lies:

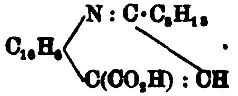
„ 804 Z. 6 v. u. statt:  lies

„ 823 Z. 10 v. u. statt: $C_{15}H_{14}N_2O$ lies: $C_{15}H_{16}N_2O$.

„ 824 Z. 16 v. u. hinter: carbonsäure schalte ein: (F. 160°).

„ 827 Z. 7 u. 8 v. o. statt: $(COCl_2)_2(C_5H_5N)$ lies: $COCl_2\cdot(C_5H_5N)_2$.

„ 830 Z. 17 v. u. Das letzte Glied der Gleichung heifst:



„ 865 Z. 19 v. u. statt: 62 lies: 66.

„ 873 Z. 20 v. u. statt: $C_{10}H_{19}N_2O_3$ lies: $C_{10}H_{17}N_3O_3$.

„ 928 Z. 18 v. o. statt: nachstehend lies: S. 948.

„ 944 Z. 7 v. o. statt: α-Caryphyllen··· lies: α-Caryophyllen···

NON-CIRCULATING BOOK

RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY 13156
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
[redacted]	2-HR	USE
4	5	6

[redacted]
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720